

# Acrylat-Polymerisate auf Basis von tert.-Butylacrylat zur Verwendung in Sprayformulierungen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerisate erhältlich durch radikalische Polymerisation von

- a) 30 bis 99 Gew.-% tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat als Monomer
  - b) 1 bis 70 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Monomer B und
  - 10 c) 0 bis 12 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren Monomerenmischung als Monomer C, wobei mindestens eines der Monomere C ein Homopolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur kleiner als 30°C liefert,
- mit der Maßgabe, dass sich die Gew.-% zu 100 addieren, wobei der K-Wert der
- 15 Polymerisate zwischen 27 und 38 liegt und wobei die Polymerisation in Gegenwart eines Reglers durchgeführt wird, wenn der K-Wert der Polymerisate kleiner oder gleich 35 ist,

sowie die Verwendung dieser Polymerisate in Zubereitungen für insbesondere die Kosmetik und die Mund- und Zahnpflege.

20

Polymere mit filmbildenden Eigenschaften werden in der Kosmetik für kosmetische, dermatologische, hygienische und/oder pharmazeutische Formulierungen verwendet und eignen sich insbesondere als Zusatzstoffe für Haar- und Hautkosmetika.

- 25 EP-A 379 082 beschreibt Haarfestigungsmittel, enthaltend als Filmbildner Copolymerisate auf der Basis von tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat mit einem K-Wert von 10 bis 50, die durch radikalische Polymerisation von

- A) 75 bis 99 Gew.-% tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat
- B) 1 bis 25 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und
- 30 C) 0 bis 10 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren C, erhältlich sind und wobei die Carboxylgruppen der Copolymerisate teilweise oder vollständig durch Amine neutralisiert sind.

Bevorzugt werden die Polymerisate durch Lösungspolymerisation erhalten.

- 35 EP-A 696916 beschreibt Haarfestigungsmittel, enthaltend als Filmbildner Copolymerisate auf der Basis von tert.-Butylacrylat oder tert.-Butylmethacrylat mit einem K-Wert von 10 bis 50, erhältlich durch radikalische Polymerisation von

- A) 30 bis 72 Gew.-% tert.-Butylacrylat oder tert.-Butylmethacrylat oder einer Mischung hieraus als Monomerem A,
- 40 B) 10 bis 28 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus als Monomerem B und

C) 0 bis 60 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren Monomerenmischung als Monomerem C, wobei mindestens eines der Monomeren C ein Homopolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur kleiner als 30°C liefert,

5 wobei die Carboxylgruppen der Copolymerisate teilweise oder vollständig neutralisiert sind.

In der WO 02/38638 werden Polymerisate beschrieben, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 10 - 30 bis 99 Gew.-% tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat als Monomerem A,  
- 1 bis 28 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Monomerem B und  
- 0 bis 60 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren Monomerenmischung als Monomerem C, wobei  
15 wenigstens eines der Monomeren C ein Homopolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur kleiner als 30°C liefert,

wobei als Regler optional Alkanthiole mit einer C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>-Kohlenstoffkette oder Alkanthiole mit einer C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Kohlenstoffkette mit nachfolgender Wasserstoffperoxid-Behandlung eingesetzt werden.

20

Strengere Umweltauflagen und wachsendes ökologisches Bewusstsein fordern zunehmend immer geringere Anteile an flüchtigen organischen Komponenten (englisch: volatile organic compounds, VOC) in beispielsweise Haarsprays.

Der VOC-Gehalt in Haarsprays ist im wesentlichen durch die nicht-wässrigen

25 Lösungsmittel und die Treibmittel gegeben. Daher wurde anstelle von nicht-wässrigen Lösungsmittel verstärkt auf Wasser als Lösungsmittel zurückgegriffen. Dieser Ersatz der organischen Lösungsmitteln bringt aber insbesondere auf dem Gebiet der Haarspray-Formulierungen einige Probleme mit sich.

30 So sind Formulierungen der vorgenannten filmbildenden Polymerisate aus dem Stand der Technik, die die entsprechenden VOC-Auflagen erfüllen, beispielsweise nicht oder erst nach weiterer Verdünnung sprühbar und somit nur bedingt für die Verwendung in Haarsprays geeignet. Dies wiederum führt zu Filmen, die mitunter nicht die notwendige mechanische Qualität und somit ungenügende Festigungswirkung und schlechten Halt für das Haar mit sich bringen.

35

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Polymere für insbesondere kosmetische Zubereitungen und Zubereitungen für die Mund- und Zahnpflege bereitzustellen, die in Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen mit erhöhtem Wasser-

40 anteil formulierbar sind und deren Formulierungen eine bessere Sprühbarkeit bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften der gebildeten Filme aufweisen.

Neben der guten Verträglichkeit mit den üblichen kosmetischen Inhaltsstoffen sollen die Polymerisate dem Haar gute Festigung und längeren Halt verleihen, gute Aus-

waschbarkeit aufweisen und sich als optisch klare VOC-55-Aerosole (d.h. mit einem VOC-Anteil von höchstens 55 Gew.-%) formulieren lassen.

Die Aufgabe wird durch die eingangs beschriebenen Polymerisate gelöst. Die Aufgabe wird weiterhin insbesondere gelöst durch Polymerisate erhältlich durch radikalische Polymerisation von

- a) 60 bis 80 Gew.-% tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat als Monomer A,
- b) 20 bis 40 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Monomer B und
- c) 0 bis 12 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren Monomerenmischung als Monomer C, wobei mindestens eines der Monomeren C ein Homopolymerisat mit einer Glas-temperatur kleiner als 30°C liefert, mit der Maßgabe, dass sich die Gew.-% zu 100 addieren, wobei der K-Wert der Polymerisate zwischen 27 und 38 liegt.

Für den Fall, dass der K-Wert der erfindungsgemäßen Polymerisate kleiner oder gleich 35 ist, wird die Polymerisation in Gegenwart von Reglern durchgeführt. Liegt der K-Wert der erfindungsgemäßen Polymerisate im Bereich zwischen 35 und 38, so kann optional in Gegenwart von Reglern gearbeitet werden.

#### Monomere C

Zur Modifikation der Eigenschaften des (Meth)Acrylatpolymerisates kann gegebenenfalls noch wenigstens ein weiteres Monomer C einpolymerisiert sein. Dieses Monomer oder mindestens eines dieser Monomere soll dabei ein Homopolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur kleiner 30°C liefern. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Monomere, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylacrylate, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylmethacrylate, N-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylacrylamiden und N-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylmethacrylamiden. Besonders bevorzugt sind N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylacrylamide oder -Methacrylamide oder Gemische von zwei oder mehreren dieser Monomere, besonders bevorzugt sind unverzweigte C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylacrylate allein oder in Mischung mit verzweigten N-C<sub>3</sub>- bis -C<sub>4</sub>-Alkylacrylamiden. Als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste in den genannten (Meth)acrylaten und (Meth)acrylamiden kommen Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl und tert.-Butyl in Betracht. Besonders bevorzugte Monomere C sind Ethylacrylat oder ein Gemisch aus Ethylacrylat und N-tert.-Butylacrylamid.

Bevorzugte erfindungsgemäße Polymerisate sind Polymerisate zu deren Herstellung die bereitgestellte Menge des Monomeren C weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 3 Gew.-% von der Gesamtmenge der Monomeren beträgt. Besonders bevorzugt liegt der Anteil der Komponente C im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-%. Weiterhin besonders bevorzugt sind Polymerisate, zu deren Herstellung die Komponenten A und B polymerisiert werden, nicht aber C.

Im Gegensatz zu den Polymerisaten aus dem Stand der Technik, insbesondere zu Polymerisaten gemäß WO 02/38638, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Polymerisate durch eine deutlich verbesserte Sprühbarkeit der bis zu höchstens 55 Gew.-% an organischen flüchtigen Komponenten enthaltenden Formulierungen bei gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften der Filme aus. Gleichzeitig zeigen die erfindungsgemäßen Polymerisate gute Verträglichkeit mit üblichen kosmetischen Inhaltsstoffen, eine gute Auswaschbarkeit aus beispielsweise Haaren und Formulierbarkeit in klaren VOC-55-Aerosolen.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten Monomer A tert.-Butylacrylat, Monomer B Methacrylsäure und Monomer C Ethylacrylat.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen sind Polymerisate erhältlich durch radikalische Polymerisation von 75 bis 80 Gew.-% tert.-Butylacrylat, 20 bis 25 Gew.-% Methacrylsäure und 0 bis 2 Gew.-% Ethylacrylat, mit der Maßgabe, dass sich die Gew.-% zu 100 addieren, wobei der K-Wert der Polymerisate zwischen 30 und 34 liegt und wobei die Polymerisation in Gegenwart eines Reglers durchgeführt wird.

#### Herstellung der Polymerisate

20

Die Acryatpolymerisate werden in bekannter Weise durch radikalische Polymerisation der Monomeren A, B und gegebenenfalls C hergestellt. Hierbei arbeitet man nach den üblichen Polymerisationstechniken, zum Beispiel nach den Methoden der Suspensions-, Emulsions- oder Lösungspolymerisation.

25 Bevorzugt werden die Acryatpolymerisate in bekannter Weise durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation der Monomeren A, B und gegebenenfalls C hergestellt.

#### Emulsionspolymerisation

30

Die Methode der radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation ist vielfach vorbeschrieben und dem Fachmann daher hinreichend bekannt [vgl. z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, Seiten 659 bis 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation, Seiten 155 bis 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer Latices, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol. 1, Seiten 33 bis 415, Chapman & Hall, 1997; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Seiten 49 bis 244, Ernest Benn, Ltd., London, 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 1990, 24, Seiten 135 bis 142, Verlag Chemie, Weinheim; J. Piirma, Emulsion Polymerisation, Seiten 1 bis 287, Academic Press, 1982; F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Seiten 1 bis 160, Springer-Verlag, Berlin, 1969 und die DE-A 40 03 422]. Die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation erfolgt üblicherweise so, dass man die Monomeren, in der Regel unter Mitver-

40



wendung von Dispergiermitteln, in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators polymerisiert.

#### Initiatoren

5

Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen für die erfindungsgemäße radikalische wässrige Emulsionpolymerisation alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wässrige Emulsionspolymerisation auszulösen.

Es kann sich dabei prinzipiell sowohl um Peroxide als auch um Azoverbindungen handeln. Selbstverständlich kommen auch Redoxinitiatorsysteme in Betracht.

Als Peroxide können prinzipiell anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfate, wie die Mono- oder Di-Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, wie beispielsweise deren Mono- und Di-Natrium-, -Kalium- oder Ammoniumsalze oder organische Peroxide, wie Alkylhydroperoxide, beispielsweise tert.-Butyl-, p-Menthyl- oder Cumylhydroperoxid, tert.-Butylperpivalat sowie Dialkyl- oder Diarylperoxide, wie Di-tert.-Butyl- oder Di-Cumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di-

(t)butylperoxy(hexan) oder Dibenzoylperoxid eingesetzt werden. Als Azoverbindung finden im wesentlichen 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis(amidinopropyl)dihydrochlorid (AIBA, entspricht V-50<sup>TM</sup> von Wako Chemicals), 1,1'-Azo-bis-(1-cyclohexanarbonitril), 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)salze, 4,4'-Azobis(4-Cyanovaleriansäure) oder 2-(Carbamoylazo)-isobutyronitril Verwendung.

Als Oxidationsmittel für Redoxinitiatorsysteme kommen im wesentlichen die oben genannten Peroxide in Betracht. Als entsprechende Reduktionsmittel können Schwefelverbindungen mit niedriger Oxidationsstufe, wie Alkalisulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumsulfit, Alkalihydrogensulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogensulfit, Alkalimetabisulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriummetabisulfit, Formaldehydsulfoxylate, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumformaldehydsulfoxylat, Alkalisalze, speziell Kalium- und/oder Natriumsalze aliphatischer Sulfin-

säuren und Alkalimetallhydrogensulfide, wie beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogensulfid, Salze mehrwertiger Metalle, wie Eisen-(II)-sulfat, Eisen-(II)-Ammoniumsulfat, Eisen-(II)-phosphat, Endiole, wie Dihydroxymaleinsäure, Benzoin und/oder Ascorbinsäure sowie reduzierende Saccharide, wie Sorbose, Glucose, Fructose und/oder Dihydroxyaceton eingesetzt werden.

Die Initiatoren werden üblicherweise in Mengen bis zu 10, vorzugsweise 0,02 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren eingesetzt.

#### Regler

Als Regler werden bevorzugt Alkanthiole eingesetzt. Es können auch Gemische von mehreren Reglern eingesetzt werden.

Als Alkanthiole werden lineare und verzweigte Alkanthiole mit einer C-Kettenlänge von  $C_{10}$  bis  $C_{22}$  eingesetzt. Besonders bevorzugt sind lineare Alkanthiole, weiterhin bevorzugt sind Alkanthiole mit einer Kettenlänge von  $C_{12}$  bis  $C_{22}$ , insbesondere von  $C_{12}$  bis  $C_{18}$ . Als bevorzugte Alkanthiole seien genannt n-Decanthiol, n-Dodecanthiol, tert.-

5 Dodecanthiol, n-Tetradecanthiol, n-Pentadecanthiol, n-Hexadecanthiol, n-Heptadecanthiol, n-Octadecanthiol, n-Nonadecanthiol, n-Eicosanthiol, n-Docosanthiol. Besonders bevorzugt sind lineare, geradzahlige Alkanthiole.

Die Alkanthiole können auch in Mischungen eingesetzt werden.

Die Alkanthiole werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere  
10 0,25 bis 2 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere eingesetzt. Üblicherweise werden die Alkanthiole zusammen mit den Monomeren der Polymerisation zugesetzt.

#### Wasserstoffperoxidbehandlung

15

Werden bei der Polymerisation Alkanthiole mit einer C-Kettenlänge von  $C_{10}$  bis  $C_{13}$  eingesetzt, ist eine anschließende Wasserstoffperoxidbehandlung erforderlich, um geruchlich neutrale Polymerisate zu erhalten. Für diese sich an die Polymerisation anschließende Wasserstoffperoxidbehandlung werden üblicherweise 0,01 bis  
20 2,0 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 0,8 Gew.-%, weiterhin bevorzugt 0,03 bis 0,15 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere eingesetzt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Wasserstoffperoxidbehandlung bei einer Temperatur von 20 bis 100°C, insbesondere von 30 bis 80°C durchzuführen. Die Wasserstoffperoxidbehandlung wird üblicherweise für eine  
25 Dauer von 30 min bis 240 min, insbesondere von 45 min bis 90 min durchgeführt.

Werden Alkanthiole mit einer C-Kettenlänge von  $C_{14}$  bis  $C_{22}$  eingesetzt, kann die Wasserstoffperoxidbehandlung entfallen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann jedoch auch bei der Verwendung von Alkanthiolen mit einer Ketten-  
30 länge von  $C_{14}$  bis  $C_{22}$  eine Wasserstoffperoxidbehandlung angeschlossen werden.

#### K-Wert

Die erfindungsgemäßen Polymerisate weisen K-Werte zwischen 27 und 38 auf. In  
35 einer bevorzugten Ausführungsform liegt der K-Wert der erfindungsgemäßen Polymerisate im Bereich von 29 bis 35, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 34 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 32. Der jeweils gewünschte K-Wert lässt sich durch Wahl der Polymerisationsbedingungen, beispielsweise der Polymerisationstemperatur und der Initiatorkonzentration, einstellen.

40 In einer bevorzugten Ausführungsform werden zur Einstellung des K-Wertes, insbesondere bei Anwendung der Emulsions- und Suspensionspolymerisation, Regler eingesetzt.

Der K-Wert kann durch die Wahl der Art und/oder der Menge des Reglers eingestellt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden niedrigere K-Werte durch größere Mengen an Regler bezogen auf die Gesamtmenge an Monomer eingestellt.

## 5 Glasübergangstemperatur

Die Monomeren C, die gegebenenfalls zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate eingesetzt werden, werden so gewählt, dass mindestens eines der Monomere C ein Homopolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur kleiner als 30°C liefert.

- 10 Die erfindungsgemäßen Polymerisate haben üblicherweise Glasübergangstemperaturen  $T_g$  zwischen 50 und 130°C, insbesondere zwischen 60 und 100°C.

Mit der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, 15 Bd. 190, Seite 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt. Die Glasübergangstemperatur wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, midpoint-Messung, DIN 53 765).

Die  $T_g$ -Werte für die Homopolymerisate der vorgenannten Monomeren sind bekannt 20 und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, 1992, Bd. 5, Vol. A21, Seite 169 aufgeführt; weitere Quellen für Glasübergangstemperaturen von Homopolymerisaten bilden z.B. J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J.Wiley, New York 1975, und 3<sup>rd</sup> Ed. J. Wiley, New York 1989).

25 Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, Seite 123 und gemäß Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, Seite 18, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) gilt für die Glasübergangstemperatur von höchstens schwach vernetzten Mischpolymerisaten in guter Näherung:

30 
$$1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots x_n/T_{gn},$$

wobei  $x_1, x_2, \dots x_n$  die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und  $T_{g1}, T_{g2}, \dots T_{gn}$  die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n 35 aufgebauten Polymerisaten in Grad Kelvin bedeuten.

## Durchführung der Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation erfolgt üblicherweise unter Sauerstoffausschluss, beispielsweise unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre, bei Temperaturen im Bereich von 40 20 bis 200°C. Vorteilhaft sind Polymerisationstemperaturen im Bereich von 50 bis 130, insbesondere 70 bis 95°C.

- Bei der radikalisch initiierten Emulsionspolymerisation ist insbesondere bei höheren Temperaturen zur Vermeidung von Koagulatbildung darauf zu achten, dass das Polymerisationsgemisch nicht siedet. Dies kann beispielsweise dadurch vermieden werden, dass die Polymerisationsreaktion bei einem Inertgasdruck erfolgt, welcher höher ist als der Dampfdruck des Polymerisationsgemisches, beispielsweise 1,2 bar, 1,5 bar, 2 bar, 3 bar, 5 bar, 10 bar oder noch höher (jeweils Absolutwerte). Die Polymerisation kann diskontinuierlich, semikontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Häufig erfolgt die Polymerisation bzw. die Monomeren- und die Reglerdosierung semikontinuierlich nach dem Zulaufverfahren.
- Die Mengen an Monomeren und Dispergiermittel wählt man zweckmäßigerweise so, dass man eine 30 bis 80 gew.-%ige Dispersion der Copolymerisate enthält. Vorzugsweise dosiert man zumindest einen Teil der Monomere, Initiatoren und gegebenenfalls Regler während der Polymerisation gleichmäßig in das Reaktionsgefäß. Die Monomere und der Initiator können jedoch auch im Reaktor vorgelegt und polymerisiert werden, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muss.
- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Polymerisation unter Verwendung eines Saatlatex durch. Zweckmäßigerweise wird der Saatlatex aus den zu polymerisierenden Polymeren in der ersten Polymerisationsphase in üblicher Weise hergestellt. Anschließend gibt man den verbleibenden Teil der Monomerenmischung zu, vorzugsweise nach dem Zulaufverfahren.

Die Polymerisationsreaktion erfolgt vorteilhaft bis zu einem Monomerenumsatz > 95 Gew.-%, bevorzugt > 98 Gew.-% oder > 99 Gew.-%.

- Häufig ist es sinnvoll, wenn die erhaltene wässrige Polymerisatdispersion zur weiteren Absenkung der nicht umgesetzten Monomerenmenge einem Nachpolymerisationsschritt unterzogen wird. Diese Maßnahme ist dem Fachmann bekannt (beispielsweise EP-B 3957, EP-B 28348, EP-B 563726, EP-A 764699, EP-A 767180, DE-A 3718 520, DE-A 3834734, DE-A 4232194, DE-A 19529599, DE-A 19741187, DE-A 19839199, DE-A 19840586, WO 95/33775 oder US 4529753).

#### Aufbereitung der Dispersionen

- Die erfindungsgemäß erhältlichen wässrigen Polymerisatdispersionen sind in einfacher Weise zu redispergierbaren Polymerisatpulvern trockenbar.
- Wird das Polymerisat durch Emulsionspolymerisation hergestellt, kann die erhaltene Dispersion entweder direkt in eine wässrige, wässrig-alkoholische oder alkoholische kosmetische Zubereitung, beispielsweise eine Haarfestigungszubereitung eingearbeitet werden oder es erfolgt eine Trocknung der Dispersion, z.B. Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung, so dass das Polymerisat als Pulver verwendet und verarbeitet werden kann.



Selbstverständlich ist es auch möglich, die erhaltene wässrige Polymerisatdispersion vor oder nach dem Nachpolymerisationsschritt einer dem Fachmann ebenfalls bekannten Inertgas- und/oder Wasserdampfstrippung zu unterziehen. Bevorzugt erfolgt dieser Strippvorgang nach dem Nachpolymerisationsschritt. Wie in EP-A 805169 beschrieben, ist eine Teilneutralisation der Dispersion auf einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 7, bevorzugt auf einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 6,5 vor der physikalischen Desodorierung von Vorteil.

#### Neutralisation

10

Darüber hinaus können die in der vor oder nach der Nachbehandlung in wässriger Dispersion vorliegenden Polymerisate teilweise oder vollständig neutralisiert werden. Insbesondere zur Verwendung der Polymerisate in haarkosmetischen Zubereitungen ist eine teilweise oder vollständige Neutralisation der Polymerisat-Dispersionen vorteilhaft.

15

Dabei erfolgt die Neutralisation der Polymerisate üblicherweise mit einem Alkalimetallhydroxid oder vorzugsweise mit einem Amin teilweise oder vollständig, zweckmäßigerweise zu 5 bis 100 %, oder häufig zu 30 bis 95 %.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Polymerisate teilweise, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform vollständig neutralisiert.

Die Neutralisation erfolgt vorteilhaft mit

25

- einem Mono-, Di- oder Trialkanolamin mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkanolrest, der gegebenenfalls in veretherter Form vorliegt, beispielsweise Mono-, Di- und Triethanolamin, Mono-, Di- und Tri-n-propanolamin, Mono-, Di- und Triisopropanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und Di(2-methoxyethyl)amin,
- einem Alkandiolamin mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol und 2-Amino-2-ethylpropan-1,3-diol, oder
- einem primären, sekundären oder tertiären Alkylamin mit insgesamt 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise N,N-Diethylpropylamin oder 3-Diethylamino-1-propylamin.

30

Häufig werden gute Neutralisationsergebnisse mit 2-Amino-2-methylpropanol, Triisopropanolamin, 2-Amino-2-ethylpropan-1,3-diol oder 3-Diethylamino-1-propylamin erhalten.

35

Als Alkalimetallhydroxide eignen sich zur Neutralisation vor allem Natrium-, oder Kalium- sowie Ammoniumhydroxid.

40

Weiterhin eignen sich zur Neutralisation wässrige Pufferlösungen, wie beispielsweise Puffer basierend auf Alkali- bzw. Ammoniumcarbonat oder -bicarbonat.

Die Neutralisationsmittel werden vorzugsweise als verdünnte wässrige Lösung zur Polymerisatdispersion gegeben.

Die Einstellung des pH-Wertes kann gegebenenfalls auch durch die Zugabe einer Pufferlösung erfolgen, wobei Puffer auf der Basis von Alkali- oder Ammoniumcarbonat oder -hydrogencarbonat bevorzugt sind.

## 5 Bestimmung der Teilchengröße

Die in wässriger Dispersion vorliegenden Polymerisatteilchen weisen in der Regel einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser  $> 5 \text{ nm}$ ,  $> 10 \text{ nm}$ ,  $> 20 \text{ nm}$ ,  $> 30 \text{ nm}$ ,  $> 40 \text{ nm}$ ,  $> 50 \text{ nm}$ ,  $> 60 \text{ nm}$ ,  $> 70 \text{ nm}$ ,  $> 80 \text{ nm}$ ,  $> 90 \text{ nm}$  oder  $> 100 \text{ nm}$  und alle Werte dazwischen sowie  $< 700 \text{ nm}$ ,  $< 500 \text{ nm}$ ,  $< 400 \text{ nm}$ ,  $< 350 \text{ nm}$ ,  $< 300 \text{ nm}$ ,  $< 250 \text{ nm}$ ,  $< 200 \text{ nm}$ ,  $< 150 \text{ nm}$ ,  $< 100 \text{ nm}$ ,  $< 90 \text{ nm}$ ,  $< 80 \text{ nm}$ ,  $< 70 \text{ nm}$ ,  $< 60 \text{ nm}$ ,  $< 50 \text{ nm}$  oder  $< 40 \text{ nm}$  und alle Werte dazwischen auf.

Die Bestimmung der gewichtsmittleren Teilchendurchmesser ist dem Fachmann bekannt und erfolgt beispielsweise über die Methode der Analytischen Ultrazentrifuge. Unter gewichtsmittlerem Teilchendurchmesser wird in dieser Schrift der nach der Methode der Analytischen Ultrazentrifuge ermittelte gewichtsmittlere  $D_{w50}$ -Wert verstanden (vgl. hierzu S.E. Harding et al., Analytical Ultra-centrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, Seiten 147 bis 175).

Der Polymerisatfeststoffgehalt der erfindungsgemäß zugänglichen wässrigen Polymerisatdispersionen beträgt häufig 5 bis 70 Gew.-%, oft 20 bis 60 Gew.-% bzw. 30 bis 60 Gew.-%.

## Verwendung der Polymerisate

Die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatpolymerisate werden in kosmetischen, hygienischen dermatologischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt, deren Herstellung nach den üblichen, dem Fachmann geläufigen Regeln erfolgt. Die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatpolymerisate werden bevorzugt in kosmetischen Zubereitungen, besonders bevorzugt in haarkosmetischen Zubereitungen eingesetzt. Die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatpolymerisate werden weiterhin bevorzugt in Zubereitungen für die Mund- und Zahnpflege verwendet.

Die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatpolymerisate zeichnen sich durch hervorragende film-bildende Eigenschaften aus. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der (Meth)Acrylatpolymerisate als Filmbildner. Zur Verwendung in kosmetischen Zubereitungen eignen sich insbesondere die in teilweiser oder vollständig neutralisierter Form vorliegenden (Meth)Acrylatpolymerisate.

## Kosmetische Zubereitungen

Die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatpolymerisate können in kosmetischen Zubereitungen als wässrige oder wässrig-alkoholische Lösungen, O/W- sowie W/O-Emulsionen in Form von Shampoos, Cremes, Schäumen, Sprays (Pumpspray oder Aerosol), Gelen, Gelsprays, Lotionen oder Mousse vorliegen und dementsprechend mit üblichen weiteren Hilfsstoffen formuliert werden.

Die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatpolymerisate werden bevorzugt in kosmetischen Zubereitungen als Sprays (Pumpspray oder Aerosol) formuliert. Besonders bevorzugt werden sie als VOC-55-Formulierungen bereitgestellt.

## Zusätze

Die kosmetischen, dermatologischen, hygienischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatpolymerisaten und geeigneten Lösungsmitteln noch in derartigen Formulierungen übliche Zusätze wie Emulgatoren und Co-Emulgatoren, Tenside, Ölkörper, Konservierungsmittel, Parfümöle, kosmetische Pflege- und Wirkstoffe wie AHA-Säuren, Fruchtsäuren, Ceramide, Phytantriol, Collagen, Vitamine und Provitamine, beispielsweise Vitamin A, E und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, natürliche und synthetische Lichtschutzmittel, Naturstoffe, Trübungsmittel, Lösungsvermittler, Repellents, Bleichmittel, Färbemittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel (z.B. Dihydroxyaceton), Mikropigmente wie Titanoxid oder Zinkoxid, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdicker, Solubilisatoren, Komplexbildner, Fette, Wachse, Silikonverbindungen, Hydrotrope, Farbstoffe, Stabilisatoren, pH-Wert Regulatoren, Reflektoren, Proteine und Proteinhydrolysate (z.B. Weizen-, Mandel- oder Erbsenproteine), Ceramid, Eiweißhydrolysate, Salze, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silikone, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive enthalten. Des weiteren können zur Einstellung der jeweils gewünschten Eigenschaften insbesondere auch weitere Polymere enthalten sein.

Zum Schutz der Haut und der Haare vor Beeinträchtigungen durch UV-Strahlung können in den kosmetischen Zubereitungen auch UV-Lichtschutzmittel enthalten sein. Die Hilfsstoffe können bei der Polymerisation anwesend sein und/oder nach der Polymerisation zugefügt werden.

Beispiele für die jeweiligen Klassen von Hilfsstoffen sind im folgenden genannt, ohne dabei die möglichen Hilfsstoffe auf die beispielhaft genannten zu begrenzen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft demnach die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerisaten in kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

## UV-Lichtschutz

Die in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzten Lichtschutzfilter haben die Aufgabe, schädigende Einflüsse des Sonnenlichts auf die menschliche Haut zu verhindern oder zumindest in ihren Auswirkungen zu reduzieren. Daneben dienen diese Lichtschutzfilter aber auch dem Schutz weiterer Inhaltsstoffe vor Zerstörung oder Abbau durch UV-Strahlung. In haarkosmetischen Formulierungen soll eine Schädigung der Keratinfaser durch UV-Strahlen vermindert werden.

Das an die Erdoberfläche gelangende Sonnenlicht hat einen Anteil an UV-B- (280 bis 320 nm) und an UV-A-Strahlung (320 bis 400 nm), welche sich direkt an den Bereich des sichtbaren Lichtes anschließen. Der Einfluss auf die menschliche Haut macht sich besonders bei der UV-B-Strahlung durch Sonnenbrand bemerkbar.

Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben.

Zum Schutz gegen UV-B-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich u.a. um Derivate des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoessäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons sowie des 2-Phenylbenzimidazols handelt.

Auch für den Bereich zwischen etwa 320 nm und etwa 400 nm, des sogenannten UV-A-Bereich, ist es wichtig, Filtersubstanzen zur Verfügung zu haben, da dessen Strahlen Reaktionen bei lichtempfindlicher Haut hervorrufen können. Es ist erwiesen, dass UV-A-Strahlung zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes führt, was die Haut vorzeitig altern lässt, und dass sie als Ursache zahlreicher phototoxischer und photoallergischer Reaktionen zu sehen ist. Der schädigende Einfluss der UV-B-Strahlung kann durch UV-A-Strahlung verstärkt werden.

Als UV-Lichtschutzfilter können öllösliche organische UV-A-Filter und/oder UV-B-Filter und/oder wasserlösliche organische UV-A-Filter und/oder UV-B-Filter eingesetzt werden. Die Gesamtmenge der UV-Lichtschutzfilter liegt in der Regel bei 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Vorteilhafterweise werden die UV-Lichtschutzfilter so gewählt, dass die Zubereitungen die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen.

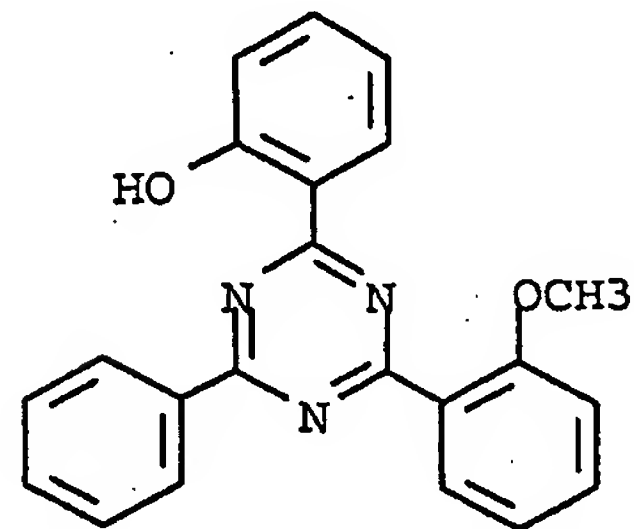
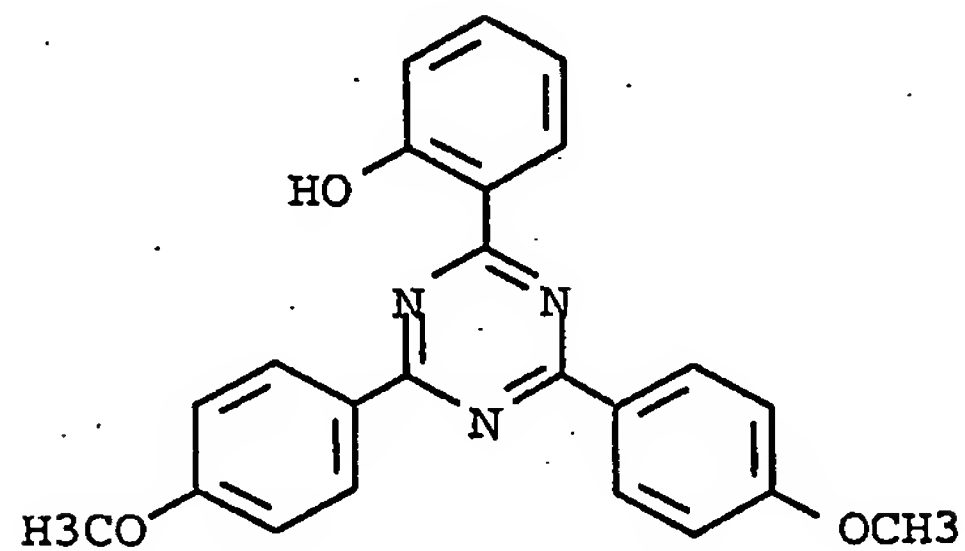
Beispielsweise sind als UV-Lichtschutzfilter zu nennen:

Nr.	Stoff	CAS-Nr.
1	4-Aminobenzoessäure	150-13-0
2	3-(4'-Trimethylammonium)-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat	52793-97-2
3	3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat (Homosalatum)	118-56-9

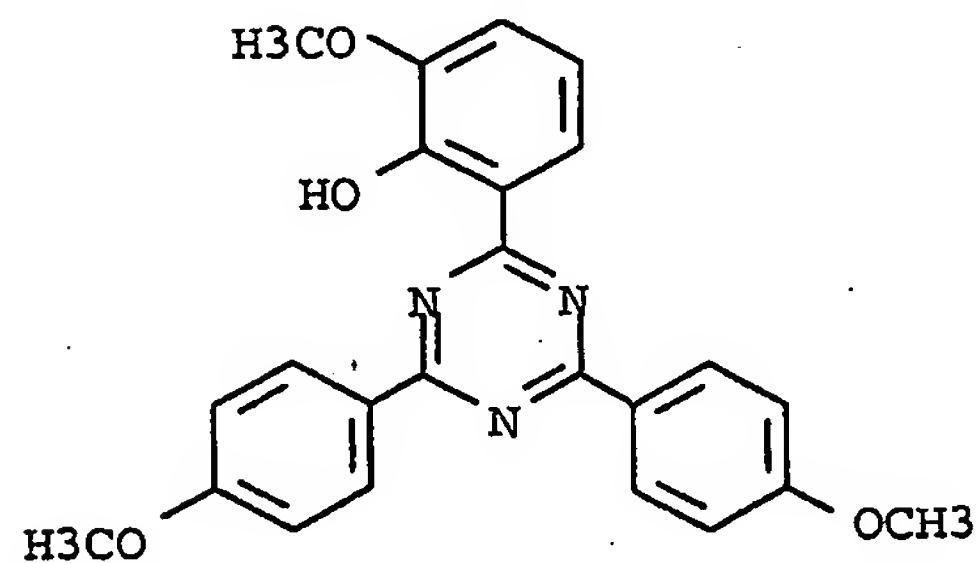
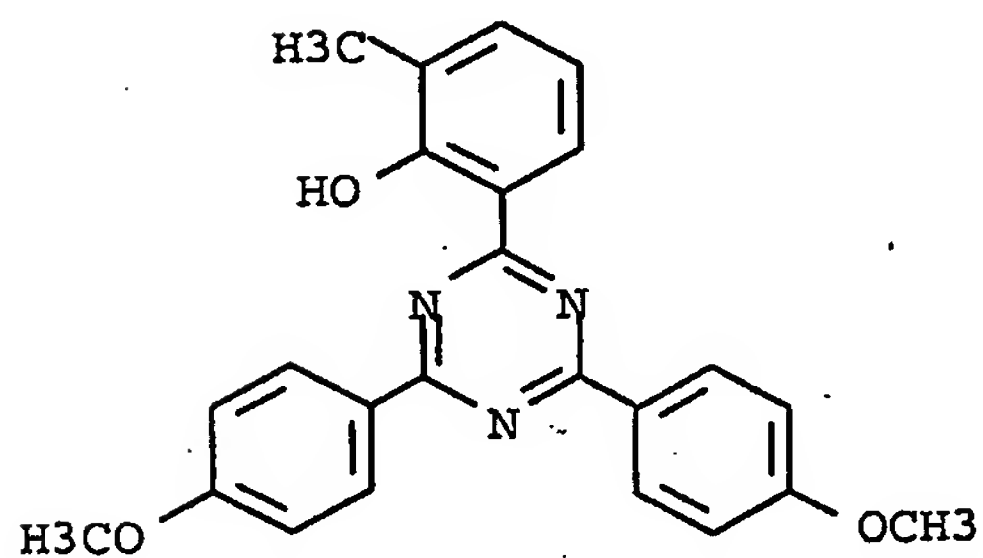
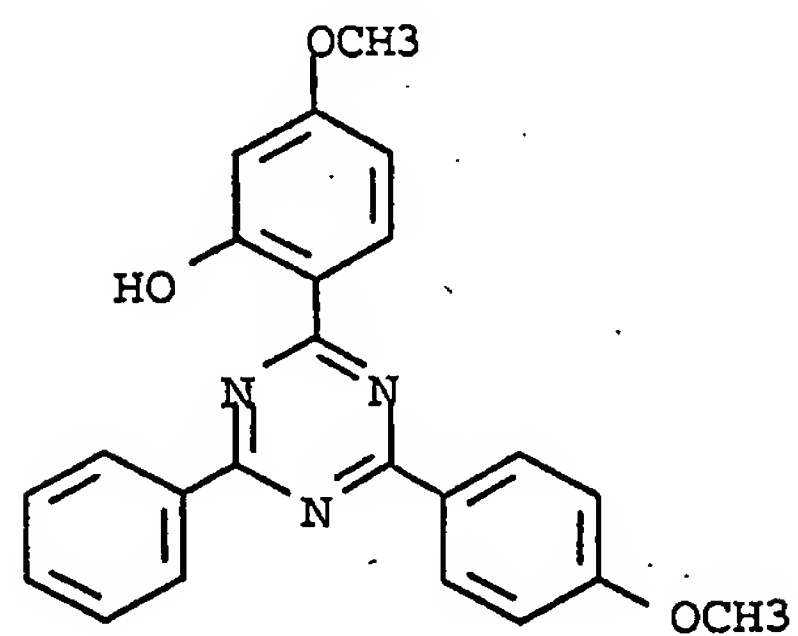
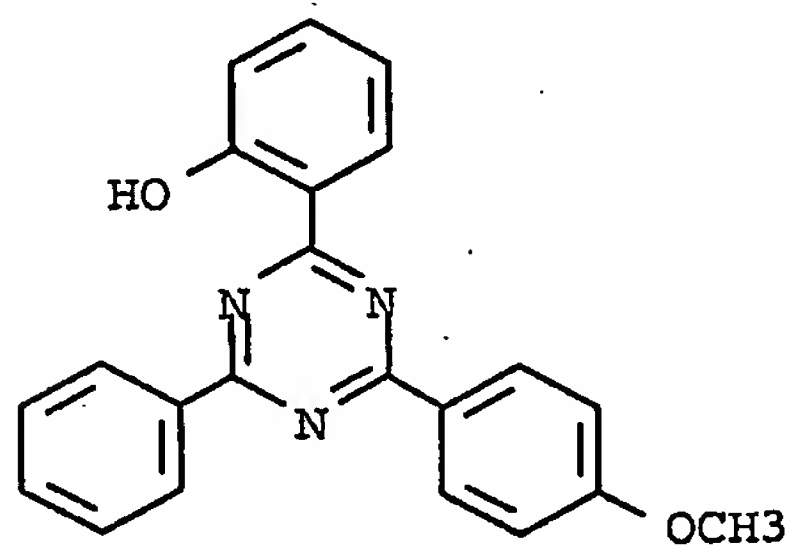


Nr.	Stoff	CAS-Nr.
4	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon(Oxybenzonum)	131-57-7
5	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- u. Triethanolaminsalze	27503-81-7
6	3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und ihre Salze	90457-82-2
7	4-Bis(polyethoxy)amino-benzoesäurepolyethoxy-ethylester	113010-52-9
8	4-Dimethylamino-benzoesäure-2-ethylhexylester	21245-02-3
9	Salicylsäure-2-ethylhexylester	118-60-5
10	4-Methoxy-zimtsäure-2-isoamylester	71617-10-2
11	4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester	5466-77-3
12	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonsäure-(Sulisobenzonum) und das Natriumsalz	4065-45-6
13	3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze	58030-58-6
14	3-Benzylidenbornan-2-on	16087-24-8
15	1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion	63260-25-9
16	4-Isopropylbenzylsalicylat	94134-93-7
17	2,4,6-Trianilin-(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin	88122-99-0
18	3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester	104-98-3
19	Menthyl-o-aminobenzoate oder:5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate	134-09-8
20	Glyceryl p-aminobenzoat oder 4-Aminobenzoesäure-1-glyceryl-ester	136-44-7
21	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxybenzone)	131-53-3
22	2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexenon)	1641-17-4
23	Triethanolamin Salicylat	2174-16-5
24	Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder:3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium	4732-70-1
25	3-(4'Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine Salze	56039-58-8
26	2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon	131-55-5
27	2,2'-Methylen-bis-[6(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol]	103597-45-1
28	2,2'-(1,4-Phenylen)-bis-1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure, Na-Salz	180898-37-7
29	2,4-bis-[4-(2-Ethylhexyloxy)-2-hydroxy]phenyl-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazin	187393-00-6
30	3-(4-Methylbenzyliden)-campher	36861-47-9
31	4-Bis(polyethoxy)paraaminobenzoesäurepolyethoxyethylester	113010-52-9
32	2,4-Dihydroxybenzophenon	131-56-6
33	2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5,5'-dinatrium-sulfonat	3121-60-6

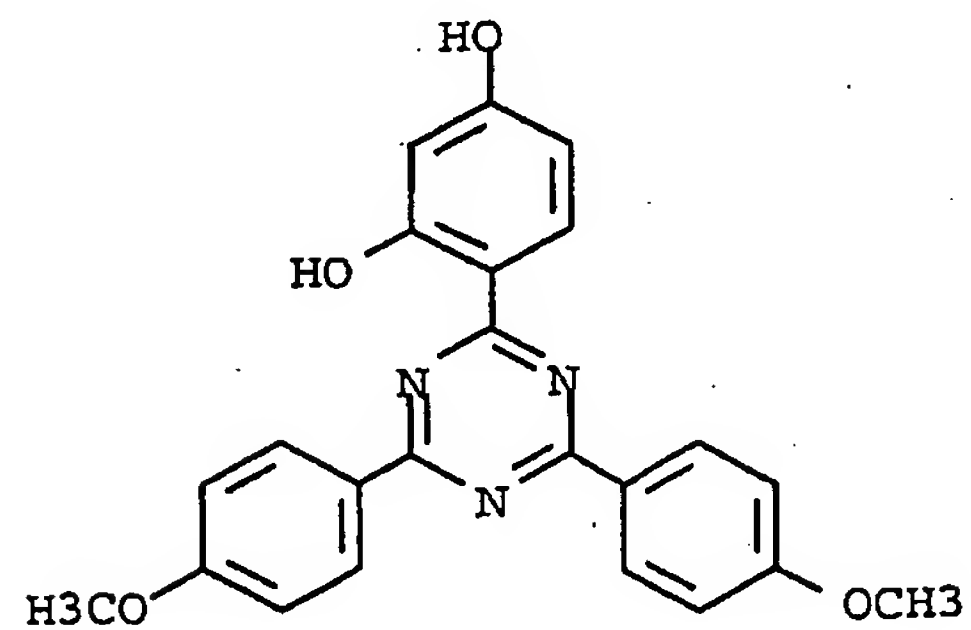
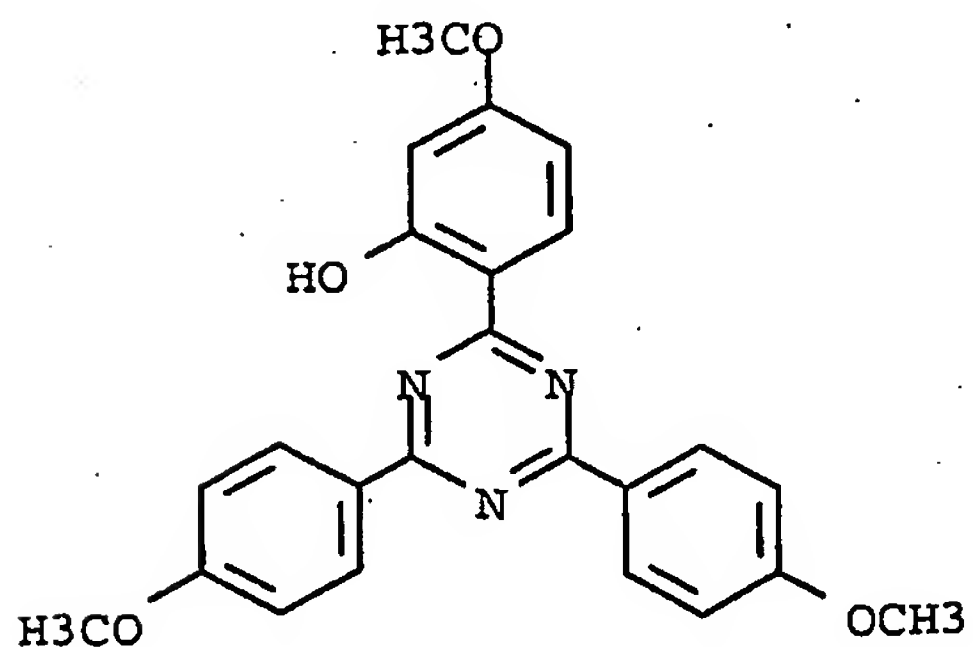
Weitere kombinierbare Lichtschutzmittel sind u.a. folgende Verbindungen:

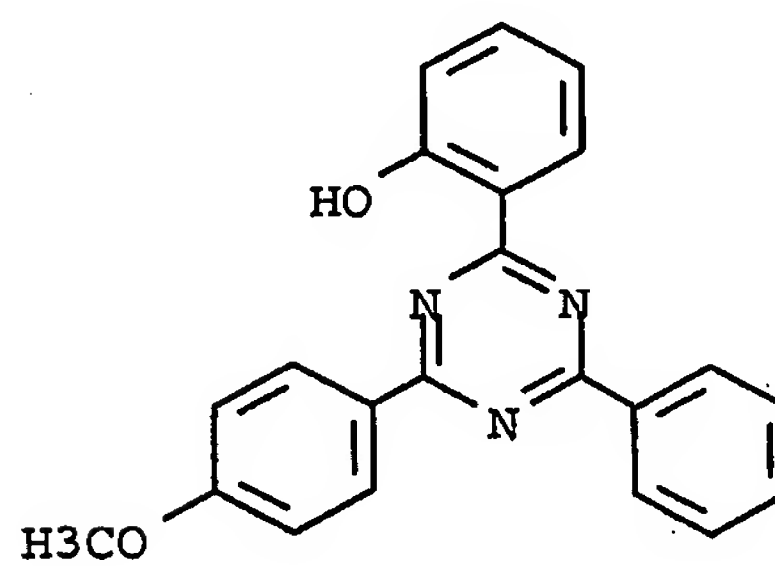
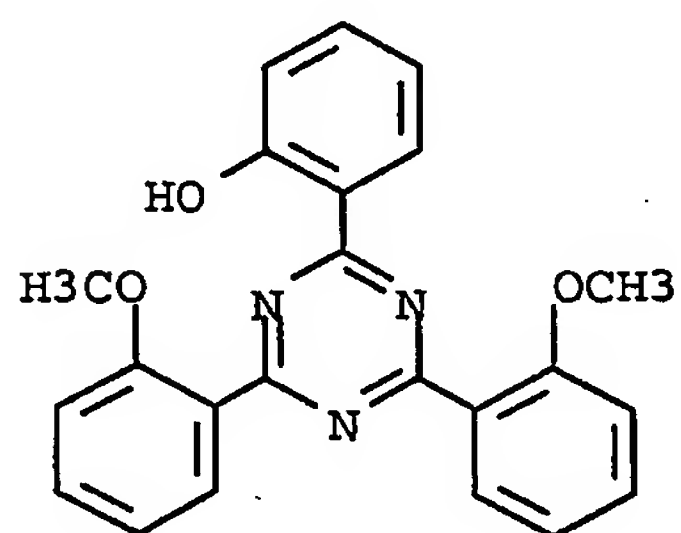
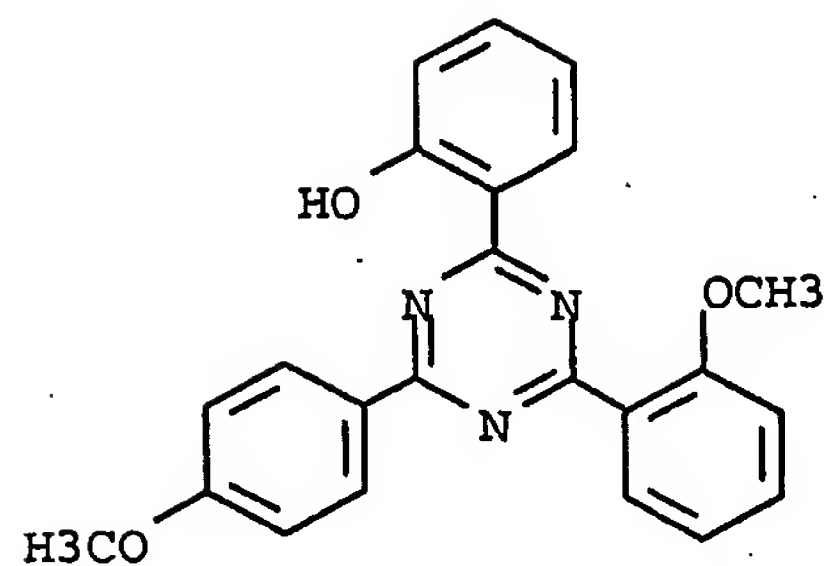
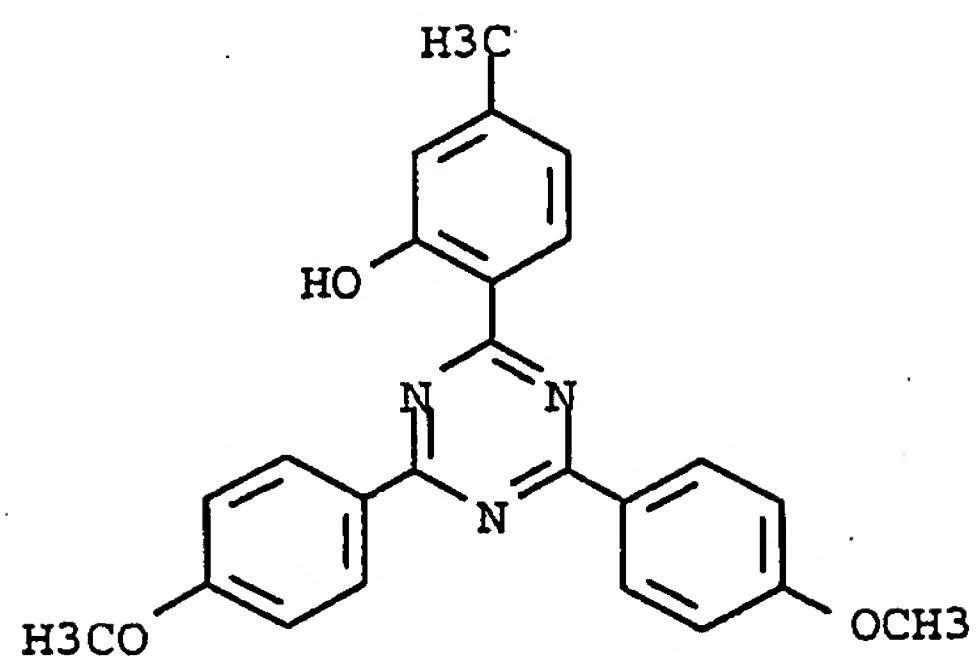


5

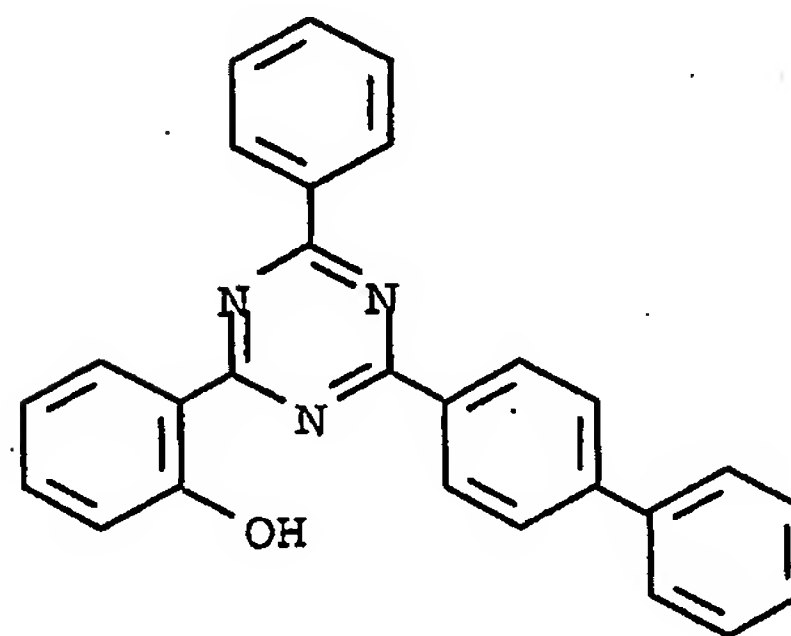
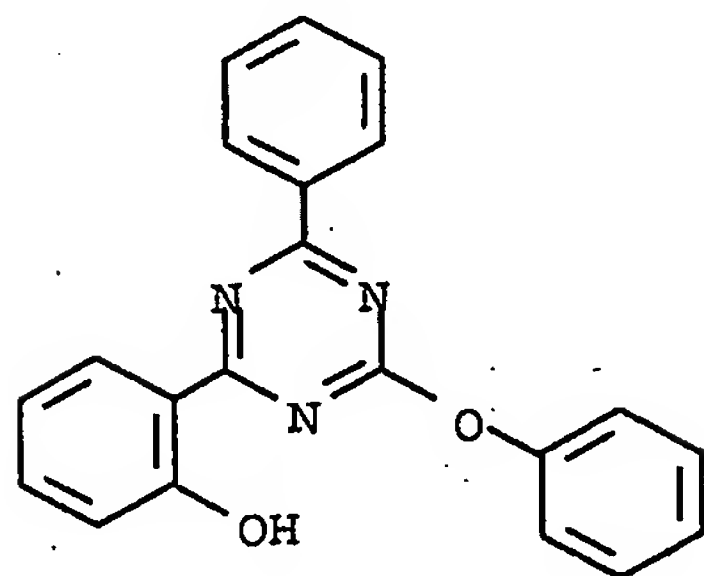
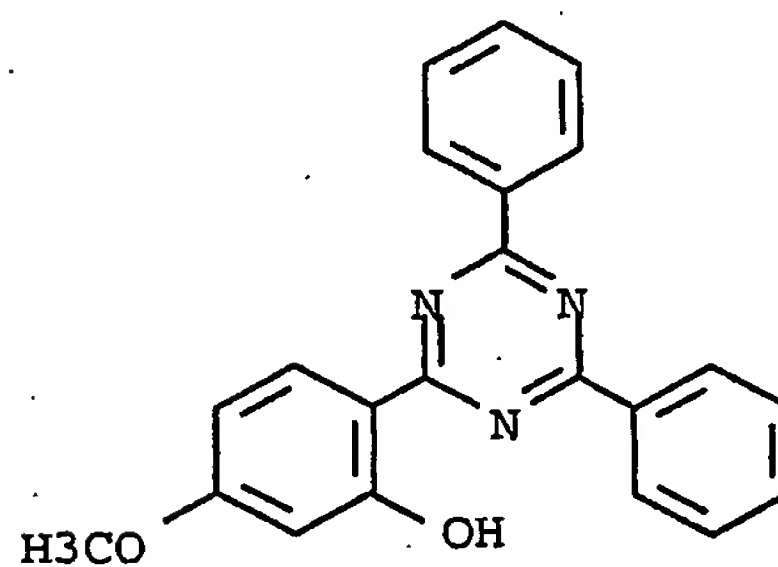
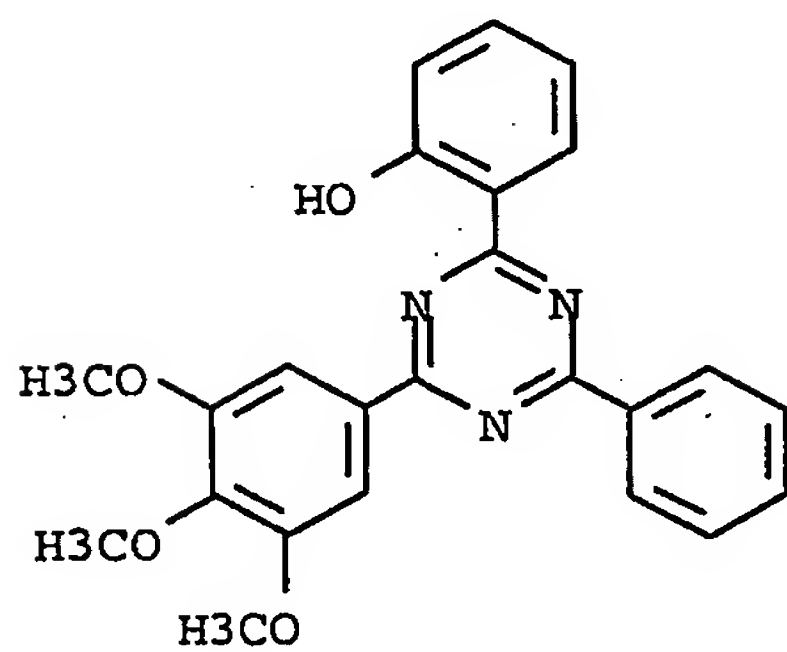


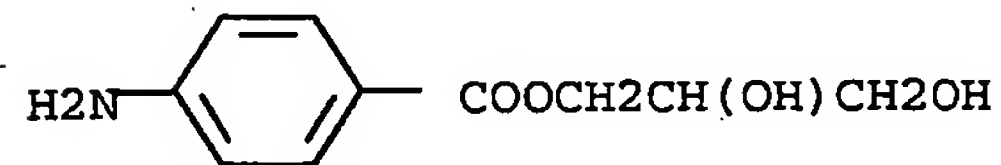
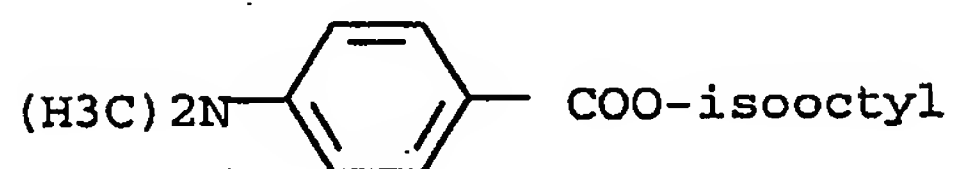
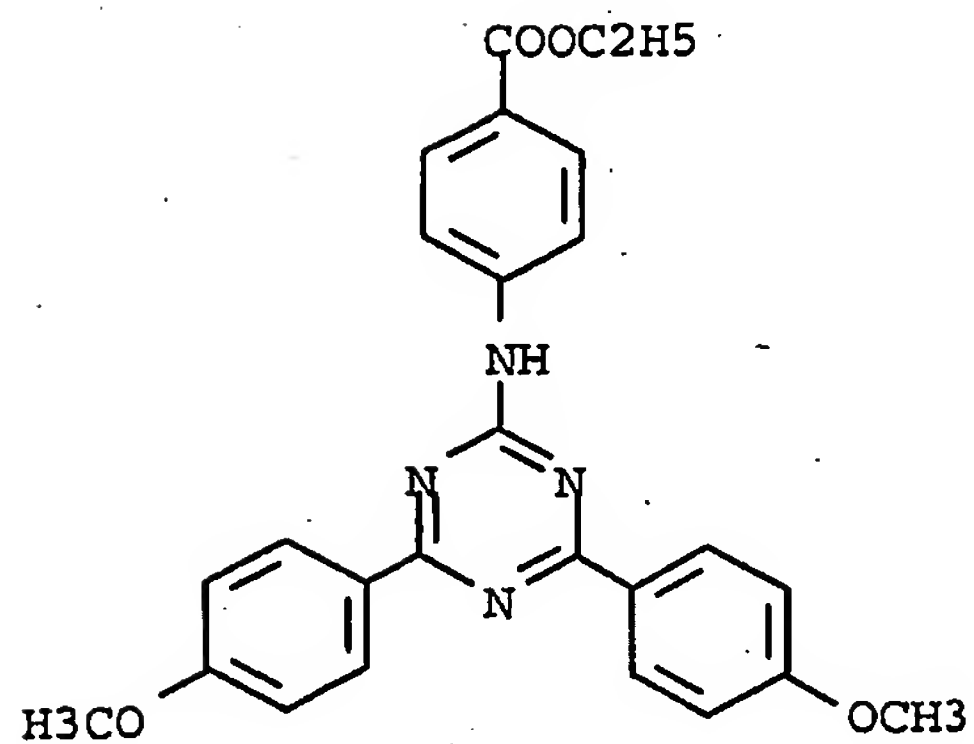
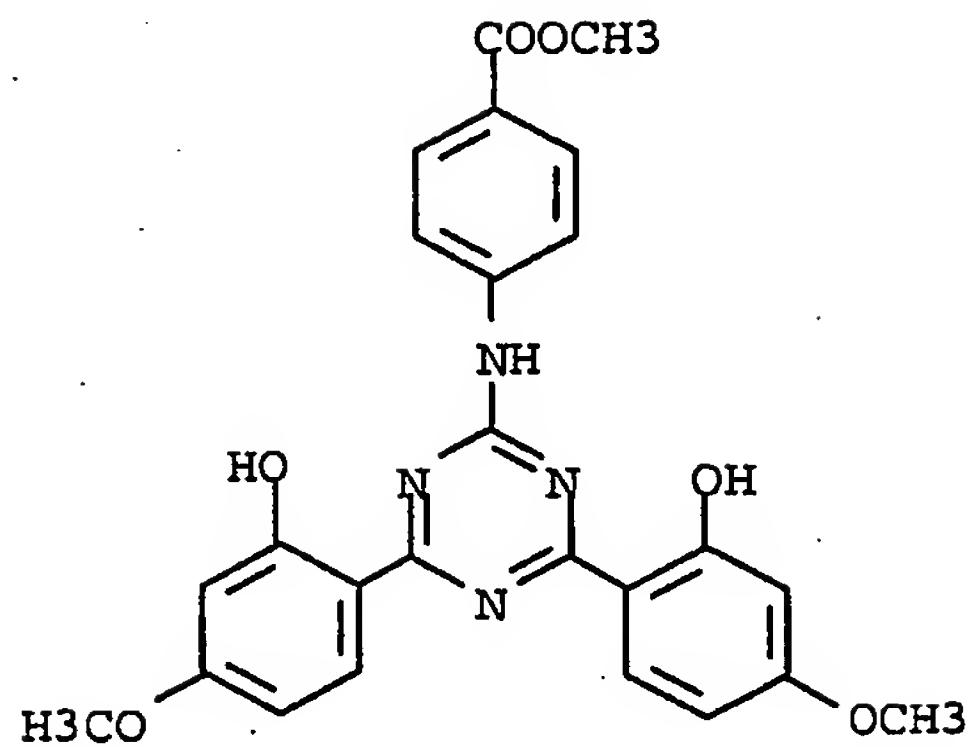
10



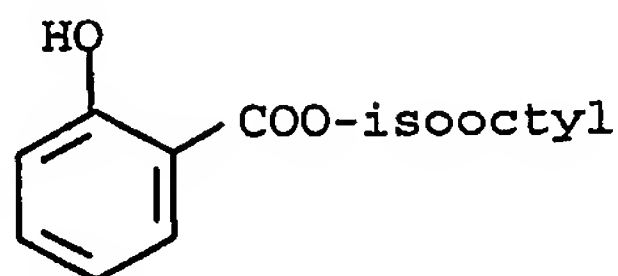
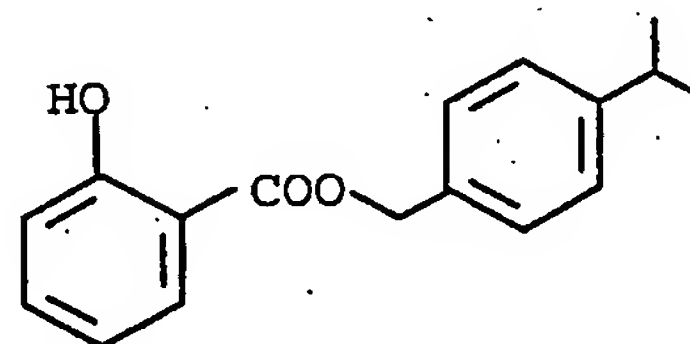
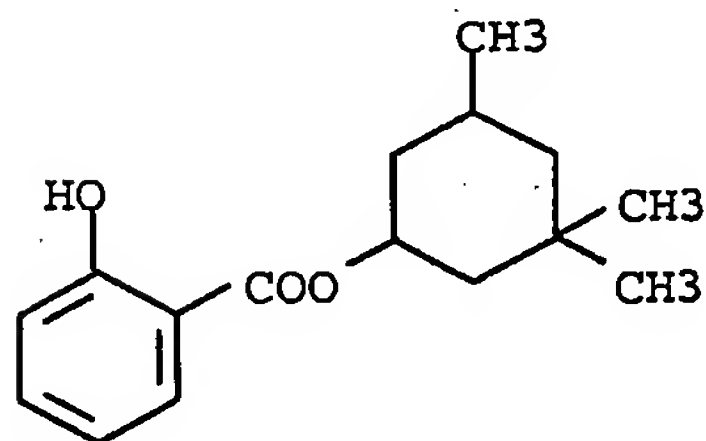
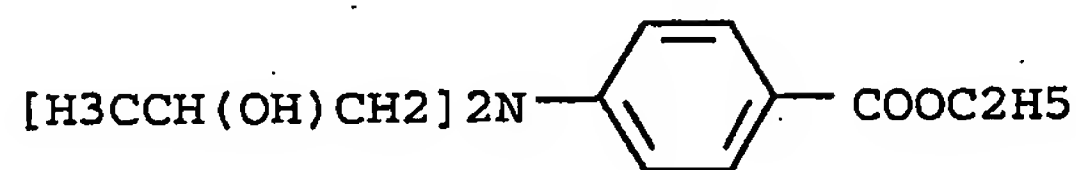


5





5



Die Liste der genannten UV-Lichtschutz-Filter, die in Kombination mit den erfindungs-  
gemäßen Polymerisaten verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limi-  
tierend sein.

#### Keimhemmende Mittel

Weiterhin können auch keimhemmende Mittel eingesetzt werden. Dazu gehören gene-  
rell alle geeigneten Konservierungsmittel mit spezifischer Wirkung gegen grampositive  
Bakterien, z.B. Triclosan (2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether), Chlorhexidin (1,1'-  
Hexamethylenbis[5-(4-chlorphenyl)-biguanid] sowie TTC (3,4,4'-Trichlorcarbanilid).



Quartäre Ammonium-Verbindungen sind prinzipiell ebenfalls geeignet, werden jedoch bevorzugt für desinfizierende Seifen und Waschlotionen verwendet.

- 5 Auch zahlreiche Riechstoffe haben antimikrobielle Eigenschaften. Spezielle Kombinationen mit besonderer Wirksamkeit gegenüber grampositiven Bakterien werden für die Komposition sog. Deoparfums eingesetzt.

Auch eine große Anzahl etherischer Öle bzw. deren charakteristische Inhaltsstoffe wie z.B. Nelkenöl (Eugenol), Minzöl (Menthol) oder Thymianöl (Thymol), zeigen eine ausgeprägte antimikrobielle Wirksamkeit.

- 10 Die antibakteriell wirksamen Stoffe werden in der Regel in Konzentrationen von ca. 0,1 bis 0,3 Gew.-% eingesetzt.

#### Hautkosmetische Zubereitungen

- 15 Als kosmetische Zubereitungen seien beispielsweise hautkosmetische Zubereitungen genannt, insbesondere solche zur Pflege und/oder Reinigung der Haut. Diese liegen insbesondere als W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscresmes, Antifaltencremes, Mimikcremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflegelotionen und Feuchthalteelotionen vor.

- 20 Weiterhin eignen sie sich für hautkosmetische Zubereitungen wie Gesichtswasser, Gesichtsmasken, Deodorantien und andere kosmetische Lotionen und für die Verwendung in der dekorativen Kosmetik, beispielsweise als Abdeckstift, Theaterfarbe, in Mascara und Lidschatten, Lippenstiften, Kajalstiften, Eyelinern, Makeup, Grundierungen, Rouges und Pudern und Augenbrauenstiften.

- 25 Außerdem können die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatpolymerisate verwendet werden in Nose-Strips zur Porenreinigung, in Antiaknemitteln, Repellents, Rasiermitteln, Haarentfernungsmitteln, Intimpflegemitteln, Fußpflegemitteln sowie in der Babypflege.

- 30 Weiterhin werden die erfindungsgemäßen Polymere als oder in Beschichtungsmittel(n) für keratinhaltige und keratinanaloge Oberflächen, wie Haar, Haut und Nägel verwendet.

- 35 Beispielsweise werden die erfindungsgemäßen Polymerisate auch in kosmetischen Mitteln zur Reinigung der Haut verwendet. Solche kosmetischen Reinigungsmittel sind beispielsweise Stückseifen, wie Toilettenseifen, Kernseifen, Transparentseifen, Luxusseifen, Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasivseifen und Syndets, flüssige Seifen, wie pastöse Seifen, Schmierseifen und Waschpasten, und flüssige Wasch-, Dusch-, und Badepräparate, wie Waschlotionen, Duschbäder, und  
40 -gele, Schaumbäder, Ölbäder und Scrub-Präparate, Rasierschäume, -lotionen, -cremes.

Je nach Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Mittel in einer zur Hautpflege geeigneten Form, z.B. als Crème, Schaum, Gel, Stift, Mousse, Milch, Spray oder Lotion appliziert werden. Besonders bevorzugt ist ein Einsatz in Form eines Gels, insbesondere in Form eines klaren Gels.

5

Die hautkosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Polymerisaten und geeigneten Trägern noch weitere in der Hautkosmetik übliche Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie zuvor beschrieben, enthalten. Dazu zählen vorzugsweise Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vitamin A, E und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, natürliche und synthetische Lichtschutzmittel, Bleichmittel, Färbemittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel, Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silikone, Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive.

15

Bevorzugte Öl- und Fettkomponenten der hautkosmetischen und dermatologischen Mittel sind die zuvor genannten mineralischen und synthetischen Öle, wie z.B. Paraffine, Silikonöle und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, tierische und pflanzliche Öle, wie z.B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl, Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren, Fettsäureester, wie z.B. 6. Triglyceride von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Fettsäuren, Wachsester, wie z.B. Jojobaöl, Fettalkohole, Vaseline, hydriertes Lanolin und acetyliertes Lanolin sowie Mischungen davon.

20

Man kann die erfindungsgemäßen Polymere auch mit herkömmlichen Polymeren abmischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

25

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften wie z.B. Verbesserung des Anfassgefühls, des Spreitverhaltens, der Wasserresistenz und/oder der Bindung von Wirk- und Hilfsstoffen wie Pigmenten, können die hautkosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Die Herstellung der kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren.

30

Bevorzugt liegen die kosmetischen und dermatologischen Mittel in Form von Emulsionen insbesondere als Wasser-In-Öl-(W/O)- oder Öl-in-Wasser(O/W)-Emulsionen vor.

35

Es ist aber auch möglich, andere Formulierungsarten zu wählen, beispielsweise Hydrodispersionen, Gele, Öle, Oleogele, multiple Emulsionen, beispielsweise in Form von W/O/W- oder O/W/O-Emulsionen, wasserfreie Salben bzw. Salbengrundlagen, usw.

40

Die Herstellung von Emulsionen erfolgt nach bekannten Methoden. Die Emulsionen enthalten neben den erfindungsgemäßen Polymerisaten in der Regel übliche Bestandteile, wie Fettalkohole, Fettsäureester und insbesondere Fettsäuretriglyceride, Fett-

säuren, Lanolin und Derivate davon, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser. Die Auswahl der Emulsionstyp-spezifischen Zusätze und die Herstellung geeigneter Emulsionen ist beispielsweise beschrieben in Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Hüthig Buch  
5 Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1989, dritter Teil, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Eine geeignete Emulsion, z.B. für eine Hautcreme etc., enthält im Allgemeinen eine wässrige Phase, die mittels eines geeigneten Emulgatorsystems in einer Öl- oder Fett-  
10 phase emulgiert ist.

Der Anteil des Emulgatorsystems beträgt in diesem Emulsionstyp bevorzugt etwa 4 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion. Vorzugsweise beträgt der Anteil der Fettphase etwa 20 bis 60 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt der Anteil der wässrigen Phase etwa 20 und 70 %, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der  
15 Emulsion. Bei den Emulgatoren handelt es sich um solche, die in diesem Emulsionstyp üblicherweise verwendet werden. Sie werden z.B. ausgewählt unter C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Sorbitan-Fettsäureestern, Estern von Hydroxystearinsäure und C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>-Fettalkoholen, Mono- und Diestern von C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren und Glycerin oder Polyglycerin, Kondensaten von Ethylenoxid und Propylenglykolen, oxypropylenierten/oxyethylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen, polycyclischen Alkoholen wie Sterolen, aliphatischen Alkoholen mit einem hohen Molekulargewicht wie Lanolin, Mischungen von oxypropylenierten/polyglycerinierten Alkoholen und Magnesiumisostearat; Succinestern von polyoxyethylenierten oder polyoxypropylenierten Fettalkoholen und Mischungen von Magnesium-, Calcium-, Lithium-, Zink- oder Aluminiumlanolat und hydriertem Lanolin oder Lanolin-  
20 alkohol.

Bevorzugte Fettkomponenten, welche in der Fettphase der Emulsionen enthalten sein können, sind Kohlenwasserstofföle wie beispielsweise Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen und Lösungen mikrokristalliner Wachse in diesen Ölen, tierische oder pflanzliche Öle wie beispielsweise Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophyllumöl, Lanolin  
30 und Derivate davon, Rizinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Jojobaöl, Karité-Öl, Hoplostethus-Öl, mineralische Öle, deren Destillationsbeginn unter Atmosphärendruck bei ca. 250°C und deren Destillationsendpunkt bei ca. 410°C liegt, wie z.B. Vaselineöl, Ester gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren wie beispielsweise Alkylmyristate, z.B. i-Propyl-, Butyl- oder Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Ethyl- oder i-Propylpalmitat, Octan- oder  
35 Decansäuretriglyceride und Cetylricinoleat.

Die Fettphase kann auch in anderen Ölen lösliche Silikonöle wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan und das Silikonglykol-Copolymer, Fettsäuren und Fettalkohole enthalten.

Um die Retention von Ölen zu begünstigen, können neben den erfindungsgemäßen  
40 Polymerisaten auch Wachse verwendet werden, wie z. B. Carnaubawachs, Candillawachs, Bienenwachs, mikrokristallines Wachs, Ozokeritwachs und Ca-, Mg- und Al-Oleate, -Myristate, -Linoleate und -Stearate.

- Im Allgemeinen werden die Wasser-in-Öl-Emulsionen so hergestellt, dass die Fettphase und der Emulgator in einen Ansatzbehälter gegeben werden. Man erwärmt diesen bei einer Temperatur von etwa 50 bis 75°C, gibt dann die in Öl löslichen Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe zu und fügt unter Rühren Wasser hinzu, welches vorher etwa auf die gleiche Temperatur erwärmt wurde und worin man gegebenenfalls die wasserlöslichen Ingredienzien vorher gelöst hat. Man rührt, bis man eine Emulsion der gewünschten Feinheit erhält und lässt dann auf Raumtemperatur abkühlen, wobei gegebenenfalls weniger gerührt wird.
- 10 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Duschgel, eine Shampoo-Formulierung oder ein Badepräparat. Bevorzugt sind Duschgele, insbesondere klare Duschgele. Solche Formulierungen enthalten wenigstens ein erfindungsgemäßes Polymerisat sowie üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und/oder
- 15 nichtionische Tenside als Cotenside. Weitere geeignete Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe sind üblicherweise ausgewählt unter Lipiden, Parfümölen, Farbstoffen, organischen Säuren, Konservierungsstoffen und Antioxidantien sowie Verdickern/Gelbildnern, Hautkonditionierungsmitteln und Feuchthaltemitteln.
- 20 Diese Formulierungen enthalten vorzugsweise etwa 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-% Tenside, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.
- In den Wasch-, Dusch- und Badepräparaten können alle in Körperreinigungsmitteln
- 25 üblicherweise eingesetzten anionischen, neutralen, amphoteren oder kationischen Tenside verwendet werden.
- Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisothionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze.
- 30 Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.
- Dazu zählen z.B. Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindo-
- 40 decylbenzol-Sulfonat.



Geeignete amphotere Tenside sind z.B. Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkyl-sulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole pro ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglycoside oder Sorbitanetherester geeignet.

Außerdem können die Wasch-, Dusch- und Badepräparate übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

Zusätzlich können auch weitere übliche kationische Polymere eingesetzt werden, so z.B. Copolymere aus Acrylamid und Dimethyldiallylammoniumchlorid (Polyquaternium-7), kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4, Polyquaternium-10), Guarhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid (INCI: Hydroxylpropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und quaternisiertem N-Vinylimidazol (Polyquaternium-16, -44, -46), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon /Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Polyquaternium-11) und andere.

Weiterhin können die Duschgel-/Shampoo-Formulierungen Verdicker, wie z.B. Kochsalz, PEG-55, Propylenglykololeat, PEG-120 Methylglucosediöleat und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser enthalten.

#### Haarkosmetische Zubereitungen

Besonders bevorzugt ist die Verwendung der (Meth)Acrylatpolymerisate in haarkosmetischen Zubereitungen. Als haarkosmetische Zubereitungen seien genannt Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, Hot-Oil-Treatment-Präparate, Conditioner, Curl relaxer, Styling wrap lotions, Festigerlotionen, Shampoos, Haarwachse, Pomaden, Haarschäume, Haarfärbemittel oder Haarsprays. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der (Meth)Acrylatpolymerisate in Frisurenfestigern, die in Form von Sprayzubereitungen und/oder Haarschäumen vorliegen.

Die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatpolymerisate zeichnen sich in haarkosmetischen Zubereitungen durch ihre hohe Verträglichkeit mit den unpolaren Treibmitteln in Sprayzubereitungen, insbesondere mit Kohlenwasserstoffen wie n-Propan, iso-Propan,

n-Butan, iso-Butan, n-Pentan und Mischungen daraus und insbesondere durch die hervorragende Sprühbarkeit als Pumpspray oder Aerosol aus.

Sie sind weiterhin sehr gut verträglich mit sonstigen in der Haarkosmetik üblichen Zusätzen, weisen eine gute haarfestigende Wirkung auf, bilden Filme mit sehr guten mechanischen Eigenschaften und zeichnen sich dadurch aus, dass sie das Haar praktisch nicht verkleben.

Neben der Geruchsfreiheit weisen die (Meth)Acrylatpolymerisate bei den anwendungstechnischen Eigenschaften in haarkosmetischen Zubereitungen hervorragende Ergebnisse auf. Sie sind in Alkoholen wie Ethanol oder Isopropanol und in Gemischen dieser Alkohole mit Wasser klar löslich. Die Klarheit der Lösungen bleibt auch erhalten, wenn die Lösungen in Standard-Sprayformulierungen zusammen mit Treibmitteln wie Dimethylether eingesetzt werden. Insbesondere sind sie in wässrigen Low-VOC-Zubereitungen mit höchstens 55 Gew.-% an flüchtigen organischen Bestandteilen (VOC-55) klar formulierbar.

Die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel sind einwandfrei aus dem Haar auswaschbar. Mit ihnen behandeltes Haar weist eine erhöhte Geschmeidigkeit und einen angenehmen natürlichen Griff auf. Die Festigungswirkung ist gleichzeitig dabei hoch, so dass prinzipiell eine Senkung der benötigten Menge an Filmbildner in der Haarsprayformulierung möglich ist. Aufgrund der Geruchsfreiheit der (Meth)Acrylatpolymerisate kann bei Bedarf auf einen Zusatz von geruchsüberdeckenden Parfümölen verzichtet werden. Aus den genannten Gründen eignen sich die (Meth)Acrylatpolymerisate insbesondere als Filmbildner in haarkosmetischen Zubereitungen.

Die (Meth)Acrylatpolymerisate werden üblicherweise in 0,1 bis 20 Gew.-% vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% des teilweise oder vollständig neutralisierten (Meth)Acrylatpolymerisates bezogen auf die kosmetische Zubereitung eingesetzt.

#### Haarspray-Formulierungen

Bevorzugt ist die Verwendung der (Meth)Acrylatpolymerisate in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere in Haarsprayzubereitungen, welche die folgenden Bestandteile enthalten:

- 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% des teilweise oder vollständig neutralisierten (Meth)Acrylatpolymerisates
- 0 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% Wasser

- 5     -     0 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 25 bis 50 Gew.-% eines üblichen organischen Lösungsmittels wie vor allem Ethanol, Isopropanol und Dimethoxymethan und daneben auch Aceton, n-Propanol, n-Butanol, 2-Methoxypropan-1-ol, n-Pentan, n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, n-Octan oder Dichlormethan oder deren Gemische
- 10    -     0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 45 bis 60 Gew.-% eines üblichen Treibmittels wie n-Propan, iso-Propan, n-Butan, sobutan, 2,2-Dimethylbutan, n-Pentan, Isopentan, Dimethylether, Difluorethan, Fluortrichlormethan, Dichlordifluormethan oder Dichlortetrafluorethan, HFC 152 A oder deren Gemische
- 15    Alkanolamine werden zur Neutralisation verschiedener Typen von Säuren und zum Einstellen des pH-Werts kosmetischer Produkte eingesetzt. Beispiele (INCI) sind Aminomethyl Propanol, Diethanolamine, Diisopropanolamine, Ethanolamine, Methyl-ethanolamine, N-Lauryl Diethanolamine, Triethanolamine, Triisopropanolamine, usw.
- 20    Außerdem können Alkalihydroxide (z.B. NaOH, KOH) und andere Basen zur Neutralisation verwendet werden (z.B. Histidin, Arginin, Lysin oder Ethylenediamine, Diethylentriamin, Melamin, Benzoguanamin). Alle angegebenen Basen können allein oder als Gemisch mit anderen Basen zur Neutralisation säurehaltiger kosmetischer Produkte eingesetzt werden.
- 25    Treibmittel (Treibgase)
- 30    Als Treibmittel (Treibgase) kommen von den genannten Verbindungen vor allem die Kohlenwasserstoffe, insbesondere Propan, n-Butan, n-Pentan und Gemische hieraus sowie Dimethylether und Difluorethan zur Anwendung. Gegebenenfalls werden einer oder mehrere der genannten chlorierten Kohlenwasserstoffe in Treibmittelmischungen mitverwendet, jedoch nur in geringen Mengen, etwa bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Treibmittelmischung.
- 35    Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Zubereitungen eignen sich auch besonders für Pumpsprayszubereitungen ohne den Zusatz von Treibmitteln oder auch für Aerosolsprays mit üblichen Druckgasen wie Stickstoff, Druckluft oder Kohlendioxid als Treibmittel.
- 40    Eine wasserhaltige Standard-Sprayformulierung weist beispielsweise die folgende Zusammensetzung auf:
- 2 bis 10 Gew.-% des zu 100 % mit 2-Amino-2-methylpropanol neutralisierten (Meth)Acrylatpolymerisates
  - 10 bis 76 Gew.-% Ethanol
  - 2 bis 20 Gew.-% Wasser
  - 10 bis 60 Gew.-% Dimethylether und/oder Propan/ n-Butan und/oder Propan/iso-Butan.

## Weitere Polymere

Zur gezielten Einstellung der Eigenschaften von kosmetischen, insbesondere haut- und haarpflegenden Zubereitungen kann es von Vorteil sein, die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatpolymerisate als Mischung mit weiteren Polymeren einzusetzen.

Als herkömmliche Polymere eignen sich dazu beispielsweise anionische, kationische, amphotere und neutrale Polymere.

Bevorzugte Beispiele für solche weiteren Polymere sind

10

- Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure
- Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat und Acrylsäure
- Polyvinylpyrrolidone
- Polyvinylcaprolactame
- 15 - Polyurethane
- Copolymere aus Acrylsäure, Methylmethacrylat, Octylacrylamid, Butylaminoethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat,
- Copolymere aus Vinylacetat und Crotonsäure und/oder (Vinyl)-Neodecanoat,
- Copolymere aus Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und N-Vinylpyrrolidon,
- 20 - carboxyfunktionelle Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure,
- Copolymere aus tert.-Butylacrylat, Methacrylsäure und Dimethicone Copolyol.

25

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Zubereitungen, welche die Polymerisate in Kombination mit diesen weiteren Polymeren enthalten, unerwartete Eigenschaften aufweisen. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind insbesondere hinsichtlich ihrer haut- und haarpflegenden Eigenschaften den Zubereitungen des Standes der Technik überlegen. Weiterhin weisen sie sehr gute filmbildende und festigende Eigenschaften auf.

30

Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure (INCI Bezeichnung: Acrylates Copolymer), sind beispielsweise als Handelsprodukte Luviflex™ Soft (BASF) erhältlich.

35

Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat und Acrylsäure (INCI Bezeichnung: Acrylates/Acrylamide Copolymer) sind beispielsweise als Handelsprodukte Ultrahold Strong™, Ultrahold 8™ (BASF) erhältlich.

Polyvinylpyrrolidone (INCI Bezeichnung: PVP) sind beispielsweise unter den Handelsnamen Luviskol K™, Luviskol K 30™ (BASF) und PVP K (ISP) erhältlich.

40

Polyvinylcaprolactame (INCI: Polyvinylcaprolactame) sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Luviskol Plus™ (BASF) erhältlich.



Polyurethane (INCI: Polyurethane -1) sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Luviset™ PUR erhältlich.

5 Copolymere aus Acrylsäure, Methylmethacrylat, Octylacrylamid, Butylaminoethyl-methylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat (INCI: Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer) sind beispielsweise unter den Handelsnamen Amphomer™ 28-4910 und Amphomer™ LV-71 (National Starch) bekannt.

10 Copolymere aus Vinylacetat und Crotonsäure (INCI: VA/Crotonate/Copolymer) sind beispielsweise unter den Handelsnamen Luviset CA 66™ (BASF), Resyn™ 28-1310 (National Starch) und Aristoflex™ A (Celanese) erhältlich.

15 Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und (Vinyl)neodecanoate (INCI: VA/Crotonates/Neodecanoate Copolymer) sind beispielsweise unter den Handelsnamen Resyn™ 28-2930 (National Starch) und Luviset™ CAN (BASF) erhältlich.

Copolymere aus Vinylacetat und N-Vinylpyrrolidon (INCI: PVP/VA) sind beispielsweise unter den Handelsnamen Luviskol VA™ (BASF) und PVP/VA (ISP) erhältlich.

20 Carboxyfunktionelle Copolymere aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Luviskol™ VBM (BASF) erhältlich.

Copolymere aus tert.-Butylacrylat, Methacrylsäure und Dimethicone Copolyol sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Luviflex™ Silk (BASF) erhältlich.

25 Als weitere Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind von den erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatpolymerisaten verschiedene Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze, Natriumsalze von  
30 Polyhydroxycarbonsäuren, Copolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure mit beispielsweise hydrophoben Monomeren, z.B. C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylester der (Meth)acrylsäure, C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylester, C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylether und Hyaluronsäure so wie weitere unter den Handelsnamen Amerhold DR-25, Ultrahold™, Luviset™ P.U.R., Acronal™, Acudyne™, Lovocryl™, Versatyl™, Amphomer™ (28-4910, LV-71), Placise™ L53,  
35 Gantrez™ ES 425, Advantage Plus™, Omnirez™ 2000, Resyn™ 28-1310, Resyn™ 28-2930, Balance™ (0/55), Acudyne™ 255, Aristoflex™ A oder Eastman AQ™ bekannte Polymere.

40 Als zusätzliche Polymere weiterhin geeignet können wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyharnstoffe, Co-Polyurethanharnstoffe, gegebenenfalls mit Alkoholen umgesetzte Maleinsäureanhydridcopolymere oder anionische Polysiloxane sein.

Als zusätzliche weiterhin geeignete Polymere sind z.B. auch kationische Polymere mit der INCI-Bezeichnung Polyquaternium wie beispielsweise

- 5 - Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (erhältlich beispielsweise unter den Handelsnamen Luviquat™ FC, Luviquat™ HM, Luviquat™ MS, Luviquat™ Care (BASF),
- Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (erhältlich beispielsweise unter dem Handelsnamen Luviquat Hold™),
- 10 - Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (erhältlich beispielsweise unter dem Handelsnamen Luviquat™ PQ11),
- kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10),
- Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7),
- Styleeze™ CC-10, Aquaflex™ SF-40,
- 15 - Guar-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid (INCI: Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride),
- Polyethylenimine und deren Salze,
- Polyvinylamine und deren Salze.

- 20 Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidon, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate. Dazu gehören die unter den Handelsnamen bekannten Luviskol™ (K, VA, Plus), PVP K, PVP/VA, Advantage™ HC
- 25 und H<sub>2</sub>OLD EP-1.

- Außerdem geeignet sind auch Biopolymere, d.h. Polymere, die aus natürlich nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden und aus natürlichen Monomerbausteinen aufgebaut sind, z.B. Cellulosederivate, Chitin-, Chitosan-, DNA-, Hyaluronsäure- und
- 30 RNA-Derivate.

Weitere geeignete Polymere sind auch betaine Polymere wie Yukaformer (R205, SM) und Diaformer.

### 35 Tenside

- Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylether-
- 40 carboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate, Alkylglykolalkoxylate und -diglykol-

alkoxylate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

5 Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlauryl-ethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

10 Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate- oder -propionate, Alkylamphodiacetate, oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

15 Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, 20 Mono- oder Dialkylalkanamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglykoside, Alkylglykolalkoxylate und -diglykolalkoxylate oder Sorbitanetherester geeignet.

25 Außerdem können die Mittel übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

Werden die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatpolymerisate in Shampooformulierungen eingesetzt, so enthalten diese üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und 30 amphotere und nichtionische Tenside als Cotenside.

Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten wie beispielsweise J. Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J. Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen.

35 Die kosmetischen Zubereitungen enthalten üblicherweise 2 bis 50 Gew.-% Tenside, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-%.

#### Ölkörper

40 Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>-Carbonsäuren

mit linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen, insbesondere 2-Hydroxybernsteinsäuredioctylester, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z.B. Finsolvâ TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Silikonöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

#### Emulgatoren

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C<sub>12</sub>/18-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerinindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;

- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- 5 (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter  $C_6/22$ -Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- 10 (9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (10) Wollwachsalkohole;
- 15 (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 1165574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoff-
- 20 atomen, Methylglycose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin sowie
- (13) Polyalkylenglykole.
- 25 Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxy-
- 30 lierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.  $C_{12}$ -bis  $C_{18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 2024051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.  $C_8$ - bis  $C_{18}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre
- 35 Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidesters gilt, dass sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8
- 40 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.



Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und/oder eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacyl-aminoethylhydroxyethylcarboxy-methylglycinat.

Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- und/oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminopropionat und das C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>-Acylsarcosin.

Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

### Überfettungsmittel

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

### Perlglanzwachse

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, spezielle Ethylenglycoldisterat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanoamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fett-

säuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

5

#### Konsistenzgeber

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate (z.B. Carbopol<sup>TM</sup> von Goodrich oder Synthalen<sup>TM</sup> von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengerter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

20

#### Fette

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Calcium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

30

Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silikone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Silikonverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können.

35

#### Hydrotrope

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen.

40

Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1000 Dalton; technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglycerin-  
5 gemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methylolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- 10 - Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- 15 - Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Konservierungsmittel

- 20 Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehyd-lösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

Parfümöle

25

Der Zusatz von Parfümölen zur Geruchüberdeckung der Polymerisate ist nicht erforderlich.

- 30 Gegebenenfalls können die kosmetischen Zubereitungen trotzdem Parfümöle enthalten. Als Parfümöle seien beispielsweise Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen genannt. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rose, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orange), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und  
35 Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe.  
40 Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutytrat, 4-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phe-

nylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, 5 Hydroxycitronellal, Lillal und Bourgeonat, zu den Ketonen z.B. die Jonone, cc-Iso-methylionen und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethof, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terioneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzeöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lillal, Lyrat, Citronellol, Phenylethylalkohol, 15 a-Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, b-Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, 20 Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen eingesetzt.

#### Farbstoffe

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische 25 Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81-106, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

30 Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen.

#### Mund- und Zahnpflege

35 Die erfindungsgemäßen Polymerisate sind gut löslich in Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen mit erhöhtem Wasseranteil. Aufgrund der Fähigkeit der erfindungsgemäßen Polymerisate, Filme mit guten mechanischen Eigenschaften auszubilden, können sie in Zubereitungen für die Zahnpflege verwendet werden. Mögliche Formen 40 der Bereitstellung sind beispielsweise Zahncremes, Zahnputzgelee, Kaugummis oder Mundspülungen.



Die erfindungsgemäßen Polymerisate werden in der nicht, teilweise oder vollständig neutralisierten Form, bevorzugt in der nicht oder teilweise neutralisierten Form für die Mund- und Zahnpflege bereitgestellt. Die erfindungsgemäßen Polymerisate und die Filme aus diesen Polymerisaten liegen demnach bevorzugt in einem anionischen Ladungszustand vor.

Die Mittel zur Mund- und Zahnpflege enthalten neben den erfindungsgemäßen Polymerisaten übliche Bestandteile wie Schleif- und Poliermittel (beispielsweise Kreide), Feuchthaltemittel (beispielsweise Sorbit, Glycerin, Polyethylenglykole), Tenside (beispielsweise Laurylsulfat, Betaine, Alkylpolyglucoside), Aromakomponenten, Konsistenzregler, desodorierende Wirkstoffe, Quellstoffe, Bindemittel (beispielsweise Carboxymethylcellulose, Xanthan Gum), Wirkstoffe gegen Mund- oder Zahnerkrankungen, wasserlösliche Fluorverbindungen (beispielsweise Natriumfluorid).

Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfosäuren, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethlonate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Aminopropionate, Aminoglycinate. Vorzugsweise werden den alkoxylierten Carbonsäureestern neben Olefinsulfonaten, Betainen, Monoglycerid(ether)sulfaten sowie Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden als weitere Tenside Mono- und Dialkylsulfosuccinate und/oder Taurate zugesetzt. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J. Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J. Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen.

Der Anteil der Hilfs- und Zusatzstoffe ist an sich unkritisch und richtet sich nach der Art des schliesslich zu konfektionierenden Mittels. Üblicherweise wird der Anteil 5 bis 98, bevorzugt 80 bis 90 Gew.-% - bezogen auf die fertigen Zubereitungen - betragen.



## Messmethoden

## Bestimmung des K-Wertes

- 5 Die K-Werte werden nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 (1932) bei 25°C in wässrig/ethanolischer oder ethanolischer Lösung gemessen und stellen ein Maß für das Molgewicht dar. Die wässrig/ethanolische oder ethanolische Lösung der Polymerisate enthält 1 g Polymerisat in 100 ml Lösung. Für den Fall, dass die Polymerisate in Form von wässrigen Dispersionen vorliegen, werden in Abhängigkeit vom
- 10 Polymergehalt der Dispersion entsprechende Mengen der Dispersion mit Ethanol auf 100 ml aufgefüllt, so dass die Konzentration von 1 g Polymerisat in 100 ml Lösung entstehen.

- Die Messung des K-Wertes erfolgt in einer Micro-Ubbelohde-Kapillare Typ M 1c der
- 15 Fa. Schott.

## Berechnung des K-Wertes mit Mischungskorrektur für Wasser in Ethanol

- Die unten aufgeführten Faktoren in der Gleichung der Mischungskorrektur beziehen
- 20 sich ausschließlich auf diesen Kapillartyp bei einer Messtemperatur von 25°C.

Berechnung K-Wert:

K-Wert:

$$K = k * 1000; z = \eta_{rel}$$

$$k = \frac{(1.5 \log z - 1)c \pm \sqrt{[(1.5 \log z - 1)^2 c^2 + 4(75c + 1.5c^2)(\log z)]}}{2(75c + 1.5c^2)}$$

- 25 Relative Viskosität:

$$\eta_{rel} = (t_{Lsg} - HC_{Lsg}) / (t_{LM} - HC_{LM})$$

Berechnung der Mischungskorrektur:

- Mischungen von Wasser in Ethanol zeigen nichtproportionale Veränderungen der
- 30 Viskosität des Lösemittelgemischs in Bezug auf den Anteil von Wasser.
- Auf Grund der Beschaffenheit der Probe (wässrige Dispersion eines Polymers) wird in die ethanolische Probelösung durch die Probeneinwaage Wasser eingebracht. Diese Wassermenge wird durch die Mischungskorrektur in die Laufzeit des Lösemittels eingerechnet, so dass die relative Viskosität entsprechend der Zumischung von Wasser
- 35 korrigiert wird.

Laufzeit Lösemittelmischung:

$$t_{LM} = t_o + t_M$$

Laufzeitkorrektur.

$$t_M = - 7,486100e-5 * c_W^4 + 3,785884 E-3 * c_W^3 \\ - 8,063441E-2 * c_W^2 + 1,999207 * c_W + 2,959258E-2$$

5 Lösemittelanteil Wasser:

$$c_W = c / FG / 100 * ( 1 - FG / 100 )$$

- |    |                   |   |
|----|-------------------|---|
|    | c                 | Konzentration der Messlösung [g/100ml]                            |
|    | c <sub>W</sub>    | Konzentration an Wasser in der Messlösung [g/100ml]               |
| 10 | FG                | Feststoffgehalt der Probe [g/100g]                                |
|    | HC <sub>LM</sub>  | Hagenbach-Korrektur des Lösemittels [-s]                          |
|    | HC <sub>Lsg</sub> | Hagenbach-Korrektur der Messlösung [-s]                           |
|    | t <sub>LM</sub>   | Durchlaufzeit des Lösemittels mischungskorrigiert [s]             |
|    | t <sub>Lsg</sub>  | Durchlaufzeit der Messlösung, gemessen [s]                        |
| 15 | t <sub>0</sub>    | Durchlaufzeit des Lösemittels, gemessen [s]                       |
|    | t <sub>M</sub>    | Laufzeitkorrektur für die Lösemittelmischung, berechnet [s]       |
|    | z                 | η <sub>rel</sub> in der Fikentscher-Gleichung (K-Wert-Berechnung) |

Bestimmung der Klarheit als Aerosol

20

Die Bestimmung der Klarheit einer Aerosolsprayformulierung erfolgt in druckfesten, dickwandigen Glasaerosolgefäßen visuell. Als klar wird eine Formulierung ohne jegliche Trübungen, Schlieren oder Flocken (Ausfällungen) bezeichnet.

25 Bestimmung der Biegesteifigkeit

Die Festigung von polymeren Filmbildnern wird außer der subjektiven Beurteilung auch physikalisch als Biegesteifigkeit von dünnen Haarsträhnen gemessen, die mit der Polymerlösung behandelt und wieder getrocknet wurden. Dabei bestimmt ein Kraft-

30 aufnehmer die zum Biegen erforderliche Kraft, während die gesamte Messung unter standardisierten Bedingungen in einem Klimaraum bei 65 % relativer Luftfeuchte abläuft.

Zur Messung der Biegesteifigkeit wurden 3,0 gew.-%ige Lösungen der erfindungs-

35 gemäßen Polymerisate hergestellt. Die Messung der Biegesteifigkeit wurde an 5 bis 10 Haarsträhnen (à ca. 3 g und 24 cm Länge) bei 20°C und 65 % relativer Feuchte durchgeführt. Die gewogenen, trockenen Haarsträhnen wurden in die 3,0 gew.-%ige Polymerlösung getaucht, wobei durch dreimaliges Eintauchen und Herausnehmen eine gleichmäßige Verteilung sichergestellt wurde. Die überschüssige Filmbildnerlösung

40 wurde dann zwischen Daumen und Zeigefinger abgestreift und die Haarsträhnen anschließend durch Ausdrücken zwischen Filterpapier sorgfältig ausgedrückt. Danach wurden die Strähnen von Hand so geformt, dass sie einen runden Querschnitt erhielten.

Bei 20°C und 65 % relativer Feuchte wurde über Nacht im Klimaraum getrocknet.

Die Prüfungen wurden in einem Klimaraum bei 20°C und 65 % relativer Feuchte mittels ei-nes Zug/Druck-Prüfgerätes durchgeführt. Die Haarsträhne wurde symmetrisch  
5 auf zwei zylindrische Rollen der Probenaufnahme gelegt. Genau in der Mitte wurde die Strähne nun von oben mit einem abgerundetem Stempel 40 mm durchgebogen (Bre-chen des Polymerfilms). Die dafür erforderliche Kraft wurde mit einer Wägezelle (50 N) gemessen und in Newton angegeben.

#### 10 Bestimmung der Tröpfchengrößenverteilung

Die Partikelgrößen der Flüssigkeits-Aerosole wurden mit der Methode der Streulicht-analyse mit einem kommerziellen Malvern™ Master Sizer X (Malvern Instruments Inc., Southborough MA, USA) bestimmt.

15 Messprinzip:

Das Messsystem beruht auf der Laserlicht-Beugung am Partikel. Diese Methode eignet sich außer zur Spray-Analyse (Aerosole, Pumpsprays) auch zur Größenbestimmung  
20 von Feststoffen, Suspensionen und Emulsionen im Größenbereich von 0,1 µm bis 2000 µm.

Ein Partikelkollektiv (=Tröpfchen) wird von einem Laser beleuchtet. An jedem Tröpf-chen wird ein Teil des einfallenden Laserlichtes gestreut. Dieses Licht wird an einem  
25 Multielement-Detektor empfangen und die dazugehörige Lichtenergie-verteilung be-stimmt. Aus diesen Daten wird über die Auswertesoftware die dazugehörige Partikel-verteilung berechnet.

Durchführung:  
30

Die Aerosole wurden in einem Abstand von 29,5 cm zum Laserstrahl eingesprüht. Der Sprühkegel trat rechtwinklig zum Laserstrahl ein.

Die Aerosoldosen wurden vor jeder Messung an einer fest installierten Haltevorrichtung fixiert, somit wurde erreicht, dass alle zu prüfenden Aerosole im exakt gleichen Ab-  
35 stand vermessen wurden.

Vor der eigentlichen Partikelmessung wurde eine Messung des Backgrounds durchge-führt. Dadurch lassen sich prinzipiell die Auswirkungen von Staub und anderen Ver-schmutzungen im Messbereich messtechnisch eliminieren.

Anschließend wurde das Aerosol in den Prüfraum eingesprüht. Das gesamte Partikel-  
40 volumen wurde über eine Prüfdauer von 2 Sekunden erfasst und ausgewertet.

**Auswertung:**

Die Auswertung enthielt eine tabellarische Darstellung über 32 Klassenbreiten von 0,5  $\mu\text{m}$  bis 2000  $\mu\text{m}$  und zusätzlich eine graphische Darstellung der Partikelgrößenverteilung.

Da es sich bei den Sprühversuchen um eine gleichmäßige Verteilung handelte, wurde der mittlere Durchmesser „Mean Diameter“  $D(v,0.5)$  angegeben.

Bei gut sprühbaren Aerosolsystemen im kosmetischen Bereich liegt dieser Wert, je nach Polymergehalt, Ventil, Sprühkopfgeometrie, Lösemittelverhältnis und Treibgas-mengen unterhalb von 120  $\mu\text{m}$ , bevorzugt unterhalb von 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt im Bereich von 30  $\mu\text{m}$  bis 70  $\mu\text{m}$ .

Es wurden verwendet

als Ventil A: Seaquist Perfect; Kegel 0,32 mm, 0,50 VPH 0,40 mm (239436)  
als Sprühkopf: SK1 (gelb); DU381

## Beispiele

## Beispiele zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate

## 5 Beispiel S1

tert.-Butylacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure 69/10/21 w/w/w

In einem 2-l-Polymerisationsgefäß mit Rührer sowie Heiz- und Kühleinrichtungen wurden bei einer Temperatur von 20 bis 25°C

10

400 g	entionisiertes Wasser
0,6 g	einer 15 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat in entionisiertem Wasser
35 g	von Zulauf II (siehe unten)

vorgelegt und unter Rühren und Stickstoffatmosphäre auf 45°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wurde Zulauf I innerhalb von 5 Minuten zugegeben.

15 Anschließend wurde auf 80°C aufgeheizt und unter Rühren und Beibehaltung der Reaktionstemperatur Zulauf II innerhalb von 3 Stunden mit gleichbleibenden Zulaufströmen zudosiert.

Nach Ende der Zuläufe wurde das Reaktionsgemisch für eine weitere Stunde bei 80°C gerührt und dann auf 60°C abgekühlt.

20 Unter Beibehaltung der Temperatur von 60°C wurde Zulauf III zugegeben. Anschließend wird auf 35°C abgekühlt und unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur wurde Zulauf IV zugegeben.

## Zulauf I:

6 g 7 gew.-%ige wässrige Lösung von Natriumpersulfat in entionisiertem Wasser

25 Zulauf II ist eine wässrige Monomerenemulsion hergestellt aus:

Einwaage [g]		Gew.-% bezogen auf Gesamtmonomermenge
204	entionisiertem Wasser	
8	einer 15 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat in entionisiertem Wasser	
10	nichtionischem Emulgator*	
273	tert.-Butylacrylat	69
40	Ethylacrylat	10
83	Methacrylsäure	21
2,4	n-Dodecylmercaptan	0,60

\*als nichtionischer Emulgator kann beispielsweise Tween™ 80 eingesetzt werden.



## Herstellung Zulauf II

Zu dem vorgelegten, entionisierten Wasser gab man unter Rühren die Gesamtmenge der 15 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat. Zu der homogenen Lösung, die weiterhin gerührt wurde, wurden in der angegebenen Reihenfolge die entsprechenden Mengen

- 1) t-Butylacrylat,
- 2) eine Lösung eines nichtionischen Emulgators in Ethylacrylat,
- 3) Methacrylsäure und
- 4) n-Dodecylmercaptan zugegeben.

## Zulauf III:

		Gew % Wasserstoffperoxid bezogen auf Gesamtmonomermenge
4 g	30 gew.-%ige Lösung von Wasserstoff-peroxid in entio- nisiertem Wasser	0,3

## Zulauf IV:

		Gew % Ammoniumhydrogen-carbonat bezogen auf Gesamtmonomermenge
40 g	10 gew.-%ige Lösung von Ammoniumhydrogencarbonat in entionisiertem Wasser	1,01

Die erfindungsgemäßen Polymerisate der Beispiele 3 bis 7 wurden analog zu Beispiel 2 synthetisiert, wobei Zulauf II wie unten für jedes Beispiel angegeben entsprechend gewählt wurde.

Beispiel S2		
	Masse [g]	Gew.-% bezogen auf Gesamtmasse der Monomere
Na-laurylsulfat/Texapon	8	
Nichtionischer Emulgator	10	
Wasser	204	
t-Butylacrylat	273	69
Ethylacrylat	40	10
Methacrylsäure	83	21
n-Dodecylmercaptan	2,8	0,70

Beispiel S3		
	Masse	Gew.-%
	[g]	bezogen auf Gesamtmasse der Monomere
Na-laurylsulfat/Texapon	8	
Nichtionischer Emulgator	10	
Wasser	204	
t-Butylacrylat	304	77
Ethylacrylat	8	2
Methacrylsäure	83	21
n-Dodecylmercaptan	2,8	0,70

Beispiel S4		
	Masse	Gew.-%
	[g]	bezogen auf Gesamtmasse der Monomere
Na-laurylsulfat/Texapon	8	
Nichtionischer Emulgator	10	
Wasser	204	
t-Butylacrylat	273	69
Ethylacrylat	40	10
Methacrylsäure	83	21
n-Dodecylmercaptan	3,6	0,90

Beispiel S5		
	Masse	Gew.-%
	[g]	bezogen auf Gesamtmasse der Monomere
Na-laurylsulfat/Texapon	8	
Nichtionischer Emulgator	10	
Wasser	204	
t-Butylacrylat	269	68
Ethylacrylat	8	2
Methacrylsäure	119	30
n-Dodecylmercaptan	2,8	0,70

Beispiel S6		
	Masse	Gew.-%
	[g]	bezogen auf Gesamtmasse der Monomere
Na-laurylsulfat/Texapon	8	
Nichtionischer Emulgator	10	
Wasser	204	
t-Butylacrylat	249	63
Ethylacrylat	8	2
Methacrylsäure	138	35
n-Dodecylmercaptan	2,8	0,70

Beispiel S7		
	Masse	Gew.-%
	[g]	bezogen auf Gesamtmasse der Monomere
Na-laurylsulfat/Texapon	8	
Nichtionischer Emulgator	10	
Wasser	204	
t-Butylacrylat	312	79
Ethylacrylat	0	0
Methacrylsäure	83	21
n-Dodecylmercaptan	2,8	0,70

## Formulierungsbeispiele (FB)

5

Beispiel FB1: Haarspray als VOC 55 Formulierung

Gew.-% INCI :

5,00 erfindungsgemäßes Copolymer S3

0,5-3,0 Aminomethyl Propanol (je nach NG\*)

10 q.s. Fragrance

15,00 Alcohol

ad 100 Water

40,00 Dimethyl Ether

Beispiel FB 1 wurde mit den Copolymeren S1, S2, S4, S5, S6, S7 wiederholt.

15

\* NG bedeutet „Neutralisationsgrad“

## Beispiel FB 2: Haarspray mit einigen Zusätzen als VOC 55 Formulierung

	Gew.-%	INCI	:
	5,00	erfindungsgemäßes Copolymer S3	
5	0,5-3,0	Aminomethyl Propanol (je nach NG)	
	0,10	Dimethicone Copolyol	
	0,03	PPG-3 Methyl Ether	
	0,10	Panthenol	
	0,10	Benzophenone-3	
10	0,10	Niacinamide	
	q.s.	Fragrance	
	15,00	Alcohol	
	ad 100	Water	
	40,00	Dimethylether    Dimethyl Ether	
15	Beispiel FB 2 wurde mit den Copolymeren S1, S2, S4, S5, S6, S7 wiederholt.		

## Beispiel FB 3: Haarspray mit HF 152A als VOC 55 Formulierung

	Gew.-%	INCI	:
	4,00	erfindungsgemäßes Copolymer S3	
20	0,5-1,3	Aminomethyl Propanol (je nach NG)	
	55,00	Alcohol	
	q.s.	Fragrance	
	ad 100	Water	
	40,00	Hydrofluorocarbon 152 <sup>a</sup>	
25	Beispiel FB 3 wurde mit den Copolymeren S1, S2, S4, S5, S6, S7 wiederholt.		

## Beispiel FB 4: Haarspray mit HF 152A und DME als VOC 55 Formulierung

	Gew.-%	INCI	:
	3,00	erfindungsgemäßes Copolymer S3	
30	0,4-1,0	Aminomethyl Propanol (je nach NG)	
	35,00	Alcohol	
	q.s.	Fragrance	
	ad 100	Water	
	20,00	Dimethyl Ether	
35	20,00	Hydrofluorocarbon 152a	
	Beispiel FB 4 wurde mit den Copolymeren S1, S2, S4, S5, S6, S7 wiederholt.		

Beispiel FB 5: Haarspray mit Acrylates Copolymer als VOC 55 Formulierung

	<u>Gew.-%</u>	<u>INCI</u>	<u>:</u>
	3,00	erfindungsgemäßes Copolymer S3	
	5,00	Acrylates Copolymer	
5	0,95	Aminomethyl Propanol	
	q.s.	Fragrance	
	15,00	Alcohol	
	ad 100	Water	
	40,00	Dimethyl Ether	
10	Beispiel FB 5 wurde mit den Copolymeren S1, S2, S4, S5, S6, S7 wiederholt.		

Beispiel FB 6: Haarspray mit Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer als VOC 55 Formulierung

	<u>Gew.-%</u>	<u>INCI</u>	<u>:</u>
15	2,50	Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer	
	2,50	erfindungsgemäßes Copolymer S3	
	0,80	Aminomethyl Propanol	
	0,03	PPG-3 Methyl Ether	
	0,10	Panthenol	
20	0,20	Phenyltrimethicone	
	0,10	Benzophenone-3	
	0,10	Niacinamide	
	q.s.	Fragrance	
	15,00	Alcohol	
25	ad 100	Water	
	40,00	Dimethyl Ether	

Beispiel FB 6 wurde mit den Copolymeren S1, S2, S4, S5, S6, S7 wiederholt.

Beispiel FB 7: Haarspray mit Acrylat/Octylacrylamide Copolymer als VOC 55 Formulierung

	<u>Gew.-%</u>	<u>INCI</u>	<u>:</u>
	3,00	erfindungsgemäßes Copolymer S3	
	1,50	Acrylat/Octylacrylamide Copolymer	
	0,52	Aminomethyl Propanol	
35	0,30	Phenyltrimethicone	
	q.s.	Fragrance	
	15,00	Alcohol	
	ad 100	Water	
	40,00	Dimethyl Ether	

40 Beispiel FB 7 wurde mit den Copolymeren S1, S2, S4, S5, S6, S7 wiederholt.



Beispiel FB 8: Haarspray mit VA/Crotonates/Vinyl Neodecanoate als VOC 55 Formulierung

	Gew.-%	INCI	:
	3,40	erfindungsgemäßes Copolymer S3	
5	1,60	VA/Crotonates/Vinyl Neodecanoate Copolymer	
	0,2-1,0	Aminomethyl Propanol (je nach NG)	
	0,10	Potassium Hydroxide	
	q.s.	Fragrance	
	15,00	Alcohol	
10	ad 100	Water	
	40,00	Dimethyl Ether	

Beispiel FB 8 wurde mit den Copolymeren S1, S2, S4, S5, S6, S7 wiederholt.

Beispiel FB 9: Aerosolhaarspray als VOC80 Formulierung

	Gew.-%	INCI	:
	5,00	erfindungsgemäßes Copolymer S3	
	0,9-1,5	Aminomethyl Propanol (je nach NG)	
	0,50	Panthenol	
	0,10	Phytantriol	
20	ad 100	Water	
	55,00	Alcohol	
	q.s.	Fragrance	
	10,00	Butane	
	15,00	Dimethyl Ether	

25 Beispiel FB 9 wurde mit den Copolymeren S1, S2, S4, S5, S6, S7 wiederholt.

Beispiel FB 10: Aerosolhaarspray mit Polyurethane-1 als VOC80 Formulierung

	Gew.-%	INCI	:
	3,00	erfindungsgemäßes Copolymer S3	
30	5,00	Polyurethane-1	
	0,1-0,4	Aminomethyl Propanol (je nach NG)	
	ad 100	Water	
	35,50	Alcohol	
	40,00	Dimethyl Ether	

35 Beispiel FB 10 wurde mit den Copolymeren S1, S2, S4, S5, S6, S7 wiederholt.

Beispiel FB 11: Aerosolhaarspray mit PEG/PPG-25/25 Dimethicone/Acrylates Copolymer als VOC80 Formulierung

	Gew.-%	INCI	
	3,00	erfindungsgemäßes Copolymer S3	
5	3,00	PEG/PPG-25/25 Dimethicone/Acrylates Copolymer	
	0,1-0,5	Aminomethyl Propanol (je nach NG)	
	ad 100	Water	
	35,50	Alcohol	
	40,00	Dimethyl Ether	
10	Beispiel FB 11 wurde mit den Copolymeren S1, S2, S4, S5, S6, S7 wiederholt.		

Beispiel FB 12: Aerosolhaarspray als VOC95 Formulierung

	Gew.-%	INCI	
	5,00	erfindungsgemäßes Copolymer S3	
15	0,7-1,2	Aminomethyl Propanol (je nach NG)	
	0,10	Dimethicone Copolyol	
	0,10	Cetearyl Octanoate	
	0,10	Panthenol	
	q.s.	Fragrance	
20	ad 100	Alcohol	
	40,00	Propane/Butane	
	Beispiel FB 12 wurde mit den Copolymeren S1, S2, S4, S5, S6, S7 wiederholt.		

Beispiel FB 13: Pumphaarspray

	Gew.-%	INCI	
	5,00	erfindungsgemäßes Copolymer S3	
	0,5-1,0	Aminomethyl Propanol (je nach NG)	
	q.s.	Fragrance	
	55,00	Alcohol	
30	ad 100	Water	
	Beispiel FB 13 wurde mit den Copolymeren S1, S2, S4, S5, S6, S7 wiederholt.		

Beispiel FB 14: Pumphaarspray mit VP/Methacrylamide/ Vinyl Imidazole Copolymer

	Gew.-%	INCI	
	3,00	erfindungsgemäßes Copolymer S3	
35	2,00	VP/Methacrylamide/Vinyl Imidazole Copolymer	
	0,5-1,0	Aminomethyl Propanol (je nach NG)	
	q.s.	Fragrance	
	55,00	Alcohol	
40	ad 100	Water	
	Beispiel FB 14 wurde mit den Copolymeren S1, S2, S4, S5, S6, S7 wiederholt.		

Ergebnisse der anwendungstechnischen Tests von Aerosol-Formulierungen enthaltend die erfindungsgemäßen Polymerisate

Beispiel Nr. der Poly- merisate	Gew.-Verhältnis Monomere t-BA / EA / MAS	Gew.-% Reg- ler bezogen auf Gesamt- masse Mono- mere	K-Wert	Klarheit als Aerosol*	Biege- steifig- keit** [cN]	Sprühbild: durchschnittl. Teilchen- größe [um]
S1	69/10/21	0,6	34	klar	224	116
S2	69/10/21	0,7	33	klar	205	70
S3	77/2/21	0,7	32	klar	227	41
S4	69/10/21	0,9	30	klar	183	53
S5	68/2/30	0,7	34	klar	243/249	52
S6	63/2/35	0,7	35	klar	242/260	48
S7	79/0/21	0,7	31	klar	220	43

5 \* VOC-55- Aerosol mit 5 Gew.-% Polymer (zu 100 % mit AMP neutralisiert) und 40 % DME

\*\* Biegesteifigkeit resultierend aus Anwendung von VOC-55-Aerosolen mit 3 Gew.-% Polymer (zu 100 % mit AMP neutralisiert)

## Patentansprüche

1. Polymerisate erhältlich durch radikalische Polymerisation von
  - a) 30 bis 99 Gew.-% tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat als Monomer A,
  - b) 1 bis 70 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Monomer B und
  - c) 0 bis 12 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren Monomerenmischung als Monomer C, wobei mindestens eines der Monomere C ein Homopolymerisat mit einer Glasktemperatur kleiner als 30°C liefert, mit der Maßgabe, daß sich die Gew.-% zu 100 addieren, wobei der K-Wert der Polymerisate zwischen 27 und 38 liegt, mit der Maßgabe, dass die Polymerisation in Gegenwart eines Reglers durchgeführt wird, wenn der K-Wert der Polymerisate kleiner oder gleich 35 ist.
2. Polymerisate gemäß Anspruch 1 erhältlich durch radikalische Polymerisation von
  - a) 60 bis 80 Gew.-% Monomer A,
  - b) 20 bis 40 Gew.-% Monomer B und
  - c) 0 bis 12 Gew.-% Monomer oder Monomerenmischung C.
3. Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Menge an Monomer C weniger als 10 Gew.-% beträgt.
4. Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Menge an Monomer C weniger als 3 Gew.-% beträgt
5. Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der K-Wert im Bereich von 29 bis 35 liegt.
6. Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der K-Wert im Bereich von 30 bis 34 liegt.
7. Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Carboxylatgruppen teilweise oder vollständig neutralisiert sind.
8. Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei Monomer A tert.-Butylacrylat, Monomer B Methacrylsäure und Monomer C Ethylacrylat bedeuten.

9. Verfahren zu Herstellung der Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man Monomer A, Monomer B und Monomer oder Monomerenmischung C radikalisch polymerisiert, wobei der K-Wert der Polymerisate zwischen 27 und 38 liegt, mit der Maßgabe, dass die Polymerisation in Gegenwart eines Reglers durchgeführt wird, wenn der K-Wert der Polymerisate kleiner oder gleich 35 ist.  
5
10. Verwendung der Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Filmbildner.  
10
11. Verwendung der Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere in haarkosmetischen Zubereitungen.
12. Verwendung der Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 in Zubereitungen für die Mund- und Zahnpflege.  
15
13. Filmbildner enthaltend mindestens eines der Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 20 14. Kosmetische Zubereitungen enthaltend mindestens eines der Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
15. Zubereitungen für die Mund- und Zahnpflege enthaltend mindestens eines der Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/000258

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/00 C08F220/18 A61K7/06 A61K7/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94/24986 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; SCHEHLMANN, VOLKER; SPERLING-VIETMEIER, KARIN) 10 November 1994 (1994-11-10) cited in the application example 12 page 3, lines 17-31	1-8, 10, 11, 13, 14
A	EP 0 379 082 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 25 July 1990 (1990-07-25) cited in the application the whole document	1-15
A	WO 02/38638 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; DAUSCH, WILMA, M; ZEITZ, KATRIN; SCHNEIDER, T) 16 May 2002 (2002-05-16) cited in the application the whole document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 2005

Date of mailing of the international search report

04/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Knutzen-Mies, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2005/000258

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9424986	A	10-11-1994	DE	4314305 A1	03-11-1994
			AT	159422 T	15-11-1997
			DE	59404437 D1	27-11-1997
			DK	696916 T3	15-12-1997
			WO	9424986 A1	10-11-1994
			EP	0696916 A1	21-02-1996
			ES	2109692 T3	16-01-1998
			GR	3025736 T3	31-03-1998
			JP	8509210 T	01-10-1996
			US	6482393 B1	19-11-2002
EP 0379082	A	25-07-1990	DE	3901325 A1	19-07-1990
			CA	2007252 A1	18-07-1990
			DE	59002124 D1	09-09-1993
			EP	0379082 A2	25-07-1990
			ES	2058610 T3	01-11-1994
			JP	2262508 A	25-10-1990
			JP	2807016 B2	30-09-1998
			US	5306484 A	26-04-1994
WO 0238638	A	16-05-2002	AU	2183002 A	21-05-2002
			CA	2428309 A1	16-05-2002
			CN	1473168 A	04-02-2004
			WO	0238638 A1	16-05-2002
			EP	1335943 A1	20-08-2003
			JP	2004514000 T	13-05-2004
			US	2004042994 A1	04-03-2004